Physics Lib
Cornell College Library
OCT 16 1943

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**
vereinigt mit dem
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik
begründet von **Johannes Stark**

herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**
unter Mitwirkung der
Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.80 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.80, im Ausland RM 15.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.
Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Bücher-sendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 11 — Ausgegeben im Juli 1943 Nr. 1119. Printed in Germany — 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

K. Wirtz, Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter. S. 221–231.

L. Biermann, Oszillatorenstärken einiger Linien von *Na I*, *K I*, *Mg II* und *H I*. S. 232–233.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\ 40^{min}$ für Mai 1943. S. 233.

Berichte:

K. G. Zimmer, Statistische Ultramikrometrie mit Röntgen-, Alpha- und Neutronenstrahlung. S. 233–243.

Besprechungen:

Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Bd. I. 12. Aufl. S. 243.

Chr. von Hofe, Fernoptik. S. 243–244.

E. Müller, Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse. S. 244.

Mitteilungen: S. 244.

Angebote: S. 244.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juli 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 12 am 1. Juli 1943 — 44. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

K. Wirtz, Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter. S. 221.

L. Biermann, Oszillatorenstärken einiger Linien von *Na I*, *K I*, *Mg II* und *H I*. S. 232.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\,40^{min}$ für Mai 1943. S. 233.

Berichte:

K. G. Zimmer, Statistische Ultramikrometrie mit Röntger-, Alpha- und Neutronenstrahlung. S. 233.

Besprechungen. S. 243.

Nachrichten. S. 244.

Angebote. S. 244.

ABHANDLUNGEN

Zur kinetischen Theorie der Thermodiffusion im Kristallgitter

Von K. Wirtz

Inhalt

1. Einführung.
2. Soret- und Thermodiffusionskoeffizient.
3. Verdünnte Lösung einer ungeladenen Komponente.
4. Lösung geladener Teilchen im entgegengesetzt geladenen Lösungsmittel. (Thermoelektrischer Homogeneffekt; Beispiel Ag^+ in α-AgJ.)
5. Fehlstellen als Voraussetzung des Wanderungsvorganges.
6. Soreteffekt zweier verschiedener Teilchen gleicher Ladung im Lösungsmittel entgegengesetzter Ladung. (Beispiel: Mischkristalle vom Typ α-$AgCuJ_2$.)
7. Zusammenfassung.

1. Einführung

Vor einiger Zeit wurde im Anschluß an eigene Untersuchungen eine kinetische Theorie der Thermodiffusion in Flüssigkeiten versucht [19]. Ihr Ausgangspunkt waren verschiedene Arbeiten [1, 4, 5, 10], die Wanderungsvorgänge in Flüssigkeiten (Ionenbeweglichkeit, Diffusion) in „quasikristallinen" Modellen behandeln. Es ergab sich, daß ebenso wie für den Diffusionskoeffizienten D auch für den thermischen Diffusionskoeffizienten D' ein einfacher kinetischer Ausdruck erhalten werden kann. Dieser Ausdruck, der als einzigen Parameter die Aktivierungsenergie des Platzwechselvorgangs enthielt, lieferte zwar die richtige Größenordnung des Effekts, ermöglichte jedoch keine befriedigende Deutung der sehr verwickelten und wenig Regelmäßigkeiten zeigenden Beobachtungen von Soretkoeffizienten.

In dieser Arbeit wird versucht, diese Überlegungen zunächst im idealen Kristallgitter und in engerer Anlehnung an untersuchte Beispiele durchzuführen. Das Modell wird stark schematisiert. Dabei wird besonders darauf Rücksicht genommen, daß die Aktivierungswärme der Platzwechselvorgänge im Gitter keine einfache Größe ist, sondern in der Regel eine Summe verschiedener Einzelgrößen darstellt. Ein bekanntes Beispiel hierfür sind die Wanderungsvorgänge über Fehlstellen in Ionengittern [8], bei welchen die „Fehlordnungsenergie" additiv zur eigentlichen Platzwechselenergie hinzutritt. Für die Thermodiffusion wird es sich als wichtig erweisen, darauf zu achten, in welcher Phase des Platzwechselvorganges die Aktivierungsenergie zur Verfügung stehen muß, ob sie z. B. am Ort, den das Teilchen verläßt zur Überwindung einer Hemmung, oder aber an der Stelle, an die das Teilchen gelangt, z. B. zur Bildung eines Loches gebraucht wird. Hiervon hängt das Vorzeichen ab, mit dem diese Platzwechselenergie den Soreteffekt beeinflußt.

2. Soret- und Thermodiffusionskoeffizient

Konzentrationsänderungen infolge von Thermodiffusion pflegt man durch den Soretkoeffizienten s auszudrücken, der von Fall zu Fall etwas verschieden formuliert werden kann.

Handelt es sich um eine Lösung beweglicher Teilchen in einem festen Kristallgitter, die unter dem Einfluß des Temperaturgradienten dT in diesem Gitter eine Wanderung ausführen, sich z. B. an der kalten Wand anreichern, so beschreibt man den Effekt durch die relative Konzentrationsänderung $\frac{dn}{n}$ dieser Teilchen. Der Soretkoeffizient ist in diesem Fall [6]:

$$s = \frac{1}{n}\frac{dn}{dT}. \qquad (2.1)$$

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Handelt es sich um 2 bewegliche Teilchensorten der Konzentration n und n' in einem festen Gitter unbeweglicher Bausteine, oder um eine Mischung zweier Flüssigkeiten, und sind die entsprechenden Molenbrüche:

$$\frac{n}{n+n'} = \lambda\,; \qquad \frac{n'}{n+n'} = \lambda' = 1 - \lambda\,, \tag{2. 2}$$

so ist der Soretkoeffizient, der die Entmischung der beiden Teilchensorten gegeneinander angibt,

$$\left.\begin{aligned} s &= \frac{n+n'}{n\cdot n'}\frac{dn}{dT} = \frac{1}{\lambda(1-\lambda)}\frac{d\lambda}{dT}\,,\\ s' &= \frac{n+n'}{n\cdot n'}\frac{dn'}{dT} = \frac{1}{\lambda(1-\lambda)}\frac{d\lambda'}{dT}\,. \end{aligned}\right\} \tag{2. 3}$$

Aus (2. 2) folgt

$$s = -s'\,. \tag{2. 4}$$

Ist die eine Komponente selten, $n \ll n'$, so wird:

$$s = \frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{1}{\lambda}\frac{d\lambda}{dT}\,. \tag{2. 5}$$

Der Soretkoeffizient hängt eng zusammen mit dem öfter benutzten Thermodiffusionskoeffizienten D'. Für den Teilchenstrom, den ein in x-Richtung herrschendes Temperaturgefälle hervorruft, kann man den Ansatz machen:

$$-D'\frac{nn'}{n+n'}\frac{\partial T}{\partial x}\,. \tag{2. 6}$$

Im Gleichgewicht wird er durch einen entgegengesetzt gerichteten Diffusionsstrom kompensiert:

$$-D'\frac{nn'}{n+n'}\frac{\partial T}{\partial x} - D\frac{\partial n}{\partial x} = 0\,. \tag{2. 7}$$

Hieraus folgt

$$-\frac{D'}{D} = \frac{n+n'}{nn'}\frac{dn}{dT} = s\,. \tag{2. 8}$$

Für verdünnte Lösungen geht dieses in die Gleichung (2. 5) entsprechenden Beziehungen über. In allen Fällen ist (vgl. [2] [6] und [19]):

$$s = -\frac{D'}{D}\,. \tag{2. 9}$$

3. Verdünnte Lösung einer ungeladenen Komponente

Ein gelöstes Teilchen bewege sich auf Zwischengitterplätzen des festen Lösungsmittels in Schritten der mittleren Größe l; l, der Abstand seiner „Ruhelagen", sei durch das Kristallgitter bestimmt [19]. Die Wanderung von atomarem Wasserstoff in Palladium ist vielleicht ein Beispiel eines solchen Vorgangs. Die Frage nach der Zahl derartiger Platzwechsel eines Teilchens in der Zeiteinheit führt bekanntlich stets auf einen Ausdruck der Form [4, 5, 8, 10, 19]:

$$j = j_0 e^{-\frac{q}{kT}}\,, \tag{3. 1}$$

wo j_0 eine aus mehreren Faktoren bestehende, mit der Temperatur langsam oder gar nicht veränderliche Konstante ist und q als die „Aktivierungsenergie" (Ablösearbeit) des Platzwechsels bezeichnet wird, von der im Folgenden stets Temperaturunabhängigkeit vorausgesetzt wird.

Die Interpretation dieses Ausdrucks ist auf verschiedene Weise möglich, je nach Feinheit der zugrunde gelegten Modellvorstellung. Denkt man sich das ganze Gitter in Ruhe und nur das ins Auge gefaßte Teilchen beweglich, so enthält j_0 im wesentlichen die Schwingungsfrequenz des Teilchens in der Ruhelage; die Aktivierungsenergie q ist die Energie, die dem Teilchen in der Ruhelage mindestens zugeführt werden muß, wenn es die Hemmungen beim Platzwechsel überwinden will.

Dieses Modell scheint jedoch eine schlechte Annäherung an die Wirklichkeit zu sein, wie im Verlauf der Arbeit klarer werden wird. Man muß nämlich annehmen, daß das Teilchen seinen Platz bevorzugt dann wechselt, wenn die Umgebung zufällig in einem dafür besonders geeigneten Zustand ist. Muß das Teilchen z. B. zum Erreichen der neuen Ruhelage zwischen benachbarten hindurchtreten, so wird dieser Schritt bevorzugt dann möglich sein, wenn diese Nachbarn gerade besonders stark nach außen schwingen und dadurch den Weg freigeben. Tritt dieses Ereignis nicht bei jeder thermischen Schwingung dieser Nachbarn, sondern nur bei einer besonders stark erregten ein, so ist diese Häufigkeit proportional $e^{-\frac{q_R}{kT}}$, wo q_R die für das besonders starke Ausschwingen erforderliche sogenannte „Rückschwingungsenergie" ist. Erfordert außerdem das Teilchen, z. B. infolge seiner Größe oder anderer Einwirkungen auf das Gitter, daß auch an dem Ort, an den es gelangt, ein besonders energiereicher Zustand der Umgebung, z. B. ein Loch, ausgebildet ist, so wird die Wahrscheinlichkeit für ein solches Ereignis proportional $e^{-\frac{q_L}{kT}}$ sein, wo q_L die „Lochbildungsenergie" genannt werde. Im allgemeinsten Fall können alle diese Wahrscheinlichkeitsfaktoren gemeinsam die Platzwechselhäufigkeit mitbestimmen:

$$j = j_0 e^{-\frac{q_H+q_R+q_L}{kT}} \tag{3. 2}$$

wo q_H die in der Ausgangslage aufzubringende „Hemmungsenergie" und j_0 ein — in diesem

Fall schwieriger anschaulich zu deutender – Proportionalitätsfaktor ist, von dem wieder Temperaturunabhängigkeit vorausgesetzt sei. Er spielt im folgenden eine untergeordnete Rolle, weshalb wir seine genauere Diskussion hier entbehren können.

Wir wollen im festen Kristallgitter stets voraussetzen, daß der Platzwechsel an das Zusammentreffen dieser drei Ereignisse gebunden sei: an die Zuführung der Hemmungsenergie q_H in der Ruhelage, an das Zurückschwingen von Nachbarmolekülen mit der Energie q_R zwischen den Ruhelagen und an die Vorbereitung der neuen Ruhelage mit der Lochbildungsenergie q_L, daß also

$$q = q_H + q_R + q_L \,; \tag{3.3}$$

Wir werden sehen, daß das Verständnis der Vorgänge im Temperaturgradienten diese genauere, wenn auch natürlich sehr schematische Analyse des Platzwechselvorgangs erfordert.

Es seien hierzu zwei benachbarte Ruhelagen (bzw. Ebenen solcher Ruhelagen) ins Auge gefaßt, die in x-Richtung (= Wanderungsrichtung) um die Strecke l auseinanderliegen und durch eine in ihrer Mitte liegende gedachte Wand getrennt sein sollen. Ist n die Konzentration an diesen Stellen, so folgt in bekannter Weise für die Anzahl der Sprünge in der Sekunde, d. h. den Strom, in einer Richtung durch die Flächeneinheit der Wand hindurch:

$$\vec{S} = \frac{l \cdot n}{x} j \leftarrows \frac{ln}{x} j_0 e^{-\frac{q}{kT}}, \tag{3.4}$$

$l \cdot n \cdot j$ ist die Gesamtzahl der Platzwechsel, die in dem Parallelepiped mit der Grundfläche 1 und der Höhe l ausgeführt werden, während x den Bruchteil angibt, der zu einem Durchtritt durch die Wand führt [19].

Aus Gleichung (3.4) leitet man bekanntlich einen kinetischen Ausdruck für die Diffusionskonstante in diesem Modell her (vgl. z. B. Polissar [10] und [19]). Sei die Konzentration rechts von der Wand n_r, links n_l, so sind die entsprechenden Teilchenströme: $\vec{S} = n_l \frac{l \cdot j}{x}$; $\overleftarrow{S} = n_r \frac{l \cdot j}{x}$. Der resultierende effektive Teilchenstrom ist die Differenz dieser beiden Ausdrücke. Setzt man $n_r = n_l + \frac{\partial n}{\partial x} l$, so wird

$$\left.\begin{aligned} \vec{S} - \overleftarrow{S} &= \frac{l^2}{x} j \frac{\partial n}{\partial x} = D \frac{\partial n}{\partial x}, \\ D &= \frac{l^2}{x} j = \frac{l^2 j_0}{x} e^{-\frac{q}{kT}}. \end{aligned}\right| \tag{3.5}$$

In Gleichung (3.4) ist die Voraussetzung enthalten, daß bis auf verschwindende Ausnahmen nur Teilchen die ins Auge gefaßte Einheitsfläche der Wand durchsetzen, die aus dem betrachteten Parallelepiped stammen. Außerdem sei angenommen, daß der Bruchteil x nur durch die Kristallstruktur bestimmt ist (nur x der möglichen Sprungrichtungen sollen durch die Wand führen). In der kinetischen Gastheorie liegen die Verhältnisse bezüglich dieser beiden Punkte anders; ihre Berücksichtigung erfordert die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion und eine Integration über alle Geschwindigkeiten und Raumwinkel. Auch in der Theorie der gewöhnlichen Wanderungserscheinungen (Ionenbeweglichkeit, Diffusion) in kondensierten Phasen bereitet die Bestimmung von x oft Schwierigkeiten [5]; für die folgenden Überlegungen jedoch ist x ohne Bedeutung.

Es herrsche nun senkrecht zu der Wand in x-Richtung ein linearer Temperaturgradient. Rechts von der Wand sei die Temperatur T_w, links T_k (w = warm, k = kalt); in der Wand herrsche die Temperatur T. Dann folgt aus Gleichung (3.4) für den Strom von kalt nach warm:

$$\vec{S} = n_k K e^{-\frac{q_H}{kT_k}} e^{-\frac{q_R}{kT}} e^{-\frac{q_L}{kT_w}} \tag{3.6}$$

und von warm nach kalt:

$$\overleftarrow{S} = n_w K e^{-\frac{q_H}{kT_w}} e^{-\frac{q_R}{kT}} e^{-\frac{q_L}{kT_k}}. \tag{3.7}$$

Hier sind $K = \frac{l}{x} j_0$ sowie q_H, q_R und q_L als temperaturunabhängig angenommen. n_k und n_w sind die Konzentrationen links und rechts von der Wand. Die Energie q_R soll in der Ebene der Wand aufgebracht werden. Den Soretkoeffizienten gewinnt man durch Betrachtung des Gleichgewichtszustandes. Dann ist der Teilchenstrom durch die Wand in beiden Richtungen gleich. Aus $\vec{S} = \overleftarrow{S}$ folgt:

$$\frac{n_w}{n_k} = \frac{e^{-\frac{q_H}{kT_k}} e^{-\frac{q_L}{kT_w}}}{e^{-\frac{q_H}{kT_w}} e^{-\frac{q_L}{kT_k}}}. \tag{3.8}$$

Bedenkt man, daß für $q_i = \text{const}$:

$$e^{-\frac{q_i}{kT_w}} = e^{-\frac{q_i}{kT_k}} \left(1 + \frac{q_i}{kT_k^2} \frac{\partial T}{\partial x} l\right), \tag{3.9}$$

so folgt:

$$\frac{n_w}{n_k} = \frac{1 + \frac{q_L}{kT_k^2} \frac{\partial T}{\partial x} l}{1 + \frac{q_H}{kT_k^2} \frac{\partial T}{\partial x} l}. \tag{3.10}$$

Ferner ist

$$n_w = n_k + \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} l. \tag{3.11}$$

Hiermit erhält man aus Gleichung (3. 10), wenn man außerdem beachtet, daß die Differentialausdrücke auf der rechten Seite Gleichung (3. 10) stets klein gegen 1 sind, den in Abschnitt 2 definierten Soretkoeffizienten für verdünnte Lösungen:

$$\boxed{\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{q_L - q_H}{kT^2}} \qquad (3.\ 12)$$

Diese einfache Rechnung wurde etwas ausführlicher angegeben, da sie für alle folgenden Überlegungen das Vorbild darstellt. Der Ausdruck (3. 12) unterscheidet sich von dem für die Temperaturabhängigkeit gewöhnlicher Wanderungsvorgänge, z. B. des Diffusionskoeffizienten D, der aus Gleichung (3. 5) folgt:

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = \frac{q_H + q_R + q_L}{kT^2}, \qquad (3.\ 13)$$

dadurch, daß an Stelle der Summe der Energien die Differenz von $q_L - q_H$ auftritt, q_R aber nicht eingeht.

Aus dem Resultat Gleichung (3. 12) können einige wichtige Schlüsse gezogen werden. Zunächst sieht man, daß der Soretkoeffizient verschwindet, wenn die Temperaturabhängigkeit Gleichung (3. 13) des gewöhnlichen Wanderungsvorgangs null wird, denn die Energien q_L, q_R, q_H können nicht negativ werden. Anderseits ist keine Parallelität zwischen Soreteffekt und Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit vorhanden, wie früher gelegentlich vermutet wurde, aber schon von Reinhold [12] auf Grund von Beobachtungen an Mischkristallen, auf die wir noch zurückkommen (Abschnitt 4–6), als unrichtig erkannt wurde. Eine gewisse Analogie zwischen Soretkoeffizient und Temperaturkoeffizient wird dann zutage treten, wenn entweder q_L oder q_H sehr groß ist und infolgedessen allein den Effekten das Gepräge gibt. Es kann aber sein, daß s verschwindet, obwohl der Temperaturkoeffizient groß ist, und zwar entweder weil $q_L = q_H$, oder weil $q_L = q_H = 0$, aber $q_R \neq 0$ den Effekt nicht beeinflußt. Hier wird die Notwendigkeit verständlich, die Aktivierungsenergie genauer zu unterteilen.

Ein wichtiges Resultat ist, daß die Gleichung (3. 12) eine im Rahmen des Modells vollständige Deutung der von Eastman [3] und Wagner [17] bei der thermodynamischen Behandlung nichtisothermer Systeme definierten, aber kinetisch bisher nicht gedeuteten sogenannten Überführungswärme Q^* enthält. Aus der Arbeit von Wagner folgt, daß im vorliegenden Fall

$$Q^* = q_H - q_L. \qquad (3.\ 14)$$

Die kinetische Deutung entspricht der thermodynamischen Definition [3]. Offenbar stellt $q_H - q_L$ den beim Platzwechsel effektiv transportierten Energiebetrag zwischen den beiden Ruhelagen dar. Der Betrag q_H wird vom Teilchen mitgeführt; die Energie q_L wechselt gleichzeitig von der neuen Ruhelage zum Ausgangsplatz des Sprungs. Man sieht, daß Q^* positive oder negative Werte annehmen kann[1]), je nachdem $q_L > q_H$ oder $q_L < q_H$. Schon in diesem einfachsten Fall erhält man ein gewisses Verständnis dafür, daß der Soreteffekt nach Vorzeichen und Größe sehr verwickelt sein kann, abgesehen davon, daß in Wirklichkeit die hier als konstant angesehenen Größen q_L und q_H wahrscheinlich ebenfalls Temperaturfunktionen sind (Jost [9]). Ist $q_L > q_H$, so folgt aus Gleichung (3. 12), daß die Teilchen in Richtung höherer Temperatur wandern. Je größer also die Lochbildungsenergie q_L eines Teilchens ist, desto mehr Tendenz sollte es haben, sich an der warmen Wand anzureichern. Der anschauliche Grund dafür ist, daß ein Loch von der Bildungsenergie q_L bei höherer Temperatur häufiger als bei niedriger gebildet wird. Umgekehrt werden bei höherer Temperatur auch mehr Sprünge mit der Energie q_H ausgeführt, wodurch ein Strom in Richtung tieferer Temperatur bewirkt wird. Die Größenbeziehung zwischen q_L und q_H entscheidet infolgedessen über das Vorzeichen des endgültigen Effekts. In den nächsten Abschnitten werden wir experimentell untersuchte Beispiele für dieses Verhalten diskutieren. Vorher sei der Fall besprochen, daß die betrachteten Teilchen elektrische Ladungen tragen.

4. Lösung geladener Teilchen im entgegengesetzt geladenen Lösungsmittel

Thermoelektrischer Homogeneffekt (Beispiel: Ag^+ in α-AgJ)

In einem festen Gitter aus negativ geladenen Teilchen seien leichtbeweglich eingelagert positive Teilchen in so großer Anzahl, daß das ganze System nach außen elektrisch neutral ist. Ein Beispiel eines solchen Gitters bietet die bekannte von Strock [14] zuerst gedeutete α-Struktur mancher Ionengitter. Bei höheren Temperaturen bildet z. B. AgJ eine Modifikation, in der die großen Jodionen praktisch ein festes unbewegliches Gitter bilden, während die kleinen Ag^+-Ionen darin je 30 gleichberechtigte Plätze einnehmen und gewissermaßen durch Lücken

1) Im folgenden wird gelegentlich auch die Größe $(q_L - q_H)$ ohne Rücksicht auf das Vorzeichen als Überführungswärme bezeichnet.

des Jodgitters verhältnismäßig leicht sich hindurchbewegen können, soweit dies aus Gründen der elektrischen Neutralität möglich ist. Legt man an einen derartigen Kristall einen Temperaturgradienten an, so beginnen die Ag^+-Ionen nach den Überlegungen des vorhergegangenen Abschnitts sich im Temperaturgradienten zu bewegen. Der Gleichgewichtszustand wird jedoch nicht nur durch die einsetzende Rückdiffusion, sondern auch durch die sich gegenüber dem festen Jodgitter ausbildende elektrische Potentialdifferenz bestimmt. Praktisch bestimmt sogar die Potentialdifferenz allein den Gleichgewichtszustand. Zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes seien wieder die Teilchenströme durch eine senkrecht zum Temperaturgradienten gedachte Wand betrachtet. Wir wollen hierbei so tun, als ob diese Potentialdifferenz die einzige elektrische Einwirkung auf das Teilchen sei. Die Hemmungsenergie q_H des positiv geladenen Teilchens wird dann bei Wanderung in Richtung des Potentialgradienten um einen seiner Ladung und der Potentialdifferenz zwischen warmer und kalter Wand proportionalen Betrag erhöht. Allgemein erhält man also an Stelle von q_H

$$q_H + \alpha \cdot z \cdot \varepsilon \, (V_w - V_k) \,, \qquad (4.\,1)$$

wo ε die Elementarladung, z die Wertigkeit (+ bei positiver, — bei negativer Ladung) und $V_w - V_k$ die Potentialdifferenz bedeutet. Die Bedeutung des Proportionalitätsfaktors α geht

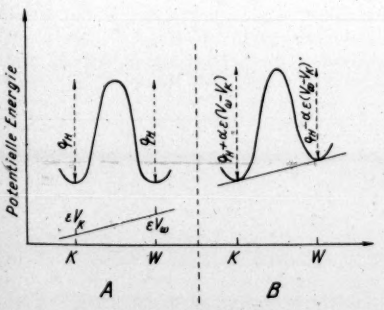

Fig. 1 Einfluß einer elektrischen Potentialdifferenz $(V_W - V_K)$ auf die Hemmungsenergie q_H; $\alpha = 0{,}5$; A: beides getrennt; B: beides vereinigt

aus der Fig. 1 hervor. Das Teilchen liegt in der Potentialmulde bei k (Fig. 1A), die durch einen Energieberg q_H von der Ruhelage w getrennt ist. Der Beitrag eines elektrischen Potentialgradienten zur potentiellen Energie des Teilchens ist durch die geneigte Gerade angedeutet. In Fig. 1 B sind die Beiträge des Gitters und des Potentialabfalls addiert. Man sieht, daß zur Energie q_H ein Bruchteil $\alpha \, (V_w - V_k)$ hinzukommt, wobei $\alpha = 0{,}5$, wenn das Maximum des Energiewalls in der Mitte zwischen k und w liegt. Das Entsprechende gilt für eine Bewegung in umgekehrter Richtung. Hier wird die gesamte Hemmungsenergie:

$$q_H - (1 - \alpha) \cdot z \cdot \varepsilon \, (V_w - V_k) \,. \qquad (4.\,1)$$

Geht man mit diesen Werten in die Gleichungen (3. 6) und (3. 7) für die Teilchenströme ein und setzt sie im Gleichgewicht einander gleich, so erhält man nach einfachen Rechnungen, die denen des vorhergehenden Abschnittes entsprechen:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{q_L - q_H}{kT^2} - \frac{z\varepsilon}{kT}\frac{dV}{dT} \,. \qquad (4.\,2)$$

Zu dem schon in Gleichung (3. 12) gewonnenen Ausdruck für den Soretkoeffizienten tritt also noch das Glied mit $\frac{dV}{dT}$ hinzu, das den Einfluß des elektrischen Feldes berücksichtigt. Bedenkt man, daß, wie schon erwähnt, der Konzentrationsgradient praktisch verschwinden muß, da ein endlicher Konzentrationsgradient riesige Potentialdifferenzen zur Folge hätte, so erhält man eine Beziehung zwischen der sich im Temperaturgradienten dT einstellenden inneren Potentialdifferenz dV des Systems und den Energiegrößen:

$$\boxed{\frac{dV}{dT} = \frac{q_L - q_H}{z\varepsilon T}} \qquad (4.\,3)$$

die völlig übereinstimmt mit der entsprechenden von Wagner aus thermodynamischen Überlegungen abgeleiteten Beziehung [17, 18], wenn man nur wiederum die Eastmansche Überführungswärme Q^* mit der Differenz von Hemmungsenergie und Lochbildungsenergie $q_H - q_L$ identifiziert.

Schon Reinhold [12, 13] hat diesen sogenannten „thermoelektrischen Homogeneffekt" im Zusammenhang mit dem Soreteffekt eingehend diskutiert und eine Deutung der Überführungswärmen versucht. Bei der experimentellen Messung von $\frac{dV}{dT}$ tritt außer dem eigentlichen Homogeneffekt noch eine Potentialdifferenz auf, die von der Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenpotentiale zwischen den angelegten Elektroden und dem untersuchten Körper herrührt. Sie kann in bekannter Weise thermodynamisch abgeschätzt werden und wurde

Tabelle I.
Thermoelektrischer Homogeneffekt von α-Strukturen ($T \sim 550°$ K).

Wanderndes Teilchen	Stoff	$\frac{dV}{dT} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$q_L - q_H = \frac{dV}{dT} \cdot \varepsilon \cdot T$ cal/Mol	Autor
Ag^+	α-AgJ	−0,30	−3780	Wagner [17]
Ag^+	α-Ag_2S	+0,18	+2270	Reinhold [12]
Ag^+	α-Ag_2Se	+0,20	+2520	Reinhold [12]
Ag^+	α-Ag_2Te	+0,45	+5680	Reinhold [12]
Cu^+	α-Cu_2S	−0,03	− 380	Reinhold [12]

von Reinhold bei der Bestimmung von $\frac{dV}{dT}$ berücksichtigt. Leider haften diesen Werten wohl gewisse Unsicherheiten an, die in $\frac{dV}{dT}$ eingehen. Auch Wagner [17] hat α-AgJ in diesem Zusammenhang besprochen. Tabelle I enthält einige experimentelle Werte von $\frac{dV}{dT}$.

Aus dieser Tabelle können zunächst nur Aussagen über das Größenverhältnis von q_L und q_H gewonnen werden. Beim α-AgJ ist offenbar die Lochbildungsenergie q_L kleiner als die Hemmungsenergie q_H. Dies ist insofern qualitativ verständlich, als das kleine Ag^+-Ion im Gitter der großen Jodionen stets genügend Raum, sowohl in den Ruhelagen als auch beim Durchtritt durch Gitterebenen, besitzt. Bei den Strukturen α-Ag_2S, α-Ag_2Se und α-Ag_2Te sind die Anionen kleiner und der Raum für die Ag^+-Ionen möglicherweise beschränkter. Das Vorzeichen im Fall von Cu^+ in α-Cu_2S erscheint unsicher. Hier sind jedenfalls Hemmungs- und Lochbildungsenergie ungefähr von gleicher Größe. Von α-AgJ ist aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit [16] auch $q_H + q_R + q_L = 1{,}76$ Kcal bekannt, doch paßt dieser Wert schlecht zu dem Wert $q_L - q_H = -3{,}78$ Kcal, der auf ein negatives q_L führen würde. Es ist vielleicht gerechtfertigt, diese Unstimmigkeit auf die Unsicherheit der Messungen zu schieben, denn Schwankungen im Temperaturkoeffizienten und im Homogeneffekt beeinflussen die Resultate stark.

5. Fehlstellen als Voraussetzung des Wanderungsvorganges

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die wandernden Teilchen von ihrer normalen Ruhelage aus den Platz wechseln können. In vielen Fällen ist bekanntlich der Transportmechanismus komplizierter. Der Platzwechsel, z. B. bei den Tieftemperaturmodifikationen der Silber- oder Kupferhalogenide, erfolgt in der Regel über Fehlstellen, deren Konzentration thermodynamisch bestimmt ist [8]. Beispielsweise ist in dem von Koch und Wagner [9] genauer untersuchten $AgCl$ und $AgBr$ die elektrische Leitfähigkeit praktisch allein auf Ag^+-Ionen zurückzuführen, die ihre normalen Gitterplätze verlassen haben, und statt dessen einen Platz im Zwischengitter einnehmen, unter gleichzeitiger Bildung eines leeren Gitterplatzes. Das fehlgeordnete Ag^+-Ion wechselt seine Zwischengitterplätze, und ebenso kann der leere Gitterplatz „wandern", indem er benachbarten Ag^+-Gitterbausteinen den Platzwechsel ermöglicht. Der gesamte Teilchenstrom ist in erster Linie von der Konzentration dieser Fehlstellen abhängig. Ist die Energie, die zu ihrer Bildung notwendig ist, $q_F > kT$, so ist die Konzentration der Zwischengitterplätze:

$$n^g \sim n e^{-\frac{q_F}{kT}}, \tag{5. 1}$$

wenn n die Gesamtkonzentration des Ag^+ ist.

Ebenso groß ist die Konzentration der Löcher:

$$n^g \sim n e^{-\frac{q_F}{kT}}. \tag{5. 2}$$

Wir betrachten zuerst den Fall, daß die Löcher keinen Anlaß zur Wanderung von Teilchen geben, daß also die Aktivierungsenergie für die Lochwanderung $q^g = (q_H + q_R + q_L)^g$ sehr groß ist verglichen mit q^g. Zur Ableitung des Soretkoeffizienten betrachtet man wieder die Teilchenströme durch eine Wand senkrecht zum Temperaturgradienten. In Analogie zu Gleichung (3. 6) erhält man für ungeladene Teilchen:

$$\left.\begin{aligned} \overrightarrow{S} &= n_k K^g e^{-\frac{q_F}{kT_k}} e^{-\frac{q_H^g}{kT_k}} e^{-\frac{q_R^g}{kT}} e^{-\frac{q_L^g}{kT_w}}, \\ \overleftarrow{S} &= n_w K^g e^{-\frac{q_F}{kT_w}} e^{-\frac{q_H^g}{kT_w}} e^{-\frac{q_R^g}{kT}} e^{-\frac{q_L^g}{kT_k}}. \end{aligned}\right\} \tag{5. 3}$$

Hier sind q_H^g, q_R^g, q_L^g die Hemmungs-, Rückschwingungs- und Lochbildungsenergien der fehlgeordneten Teilchen bei ihrem Platzwechsel.

Für den Soretkoeffizienten der Teilchen auf Zwischengitterplätzen folgt:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{q_L^{\mathfrak{z}} - (q_H^{\mathfrak{z}} + q_F)}{kT^2}. \tag{5. 4}$$

Wandern umgekehrt von den Fehlstellen nur die Löcher, nicht aber die Teilchen im Zwischengitter, so ist die Voraussetzung für die Wanderung von kalt nach warm, daß sich bei warm ein solches Loch gebildet hat. Hierdurch gehen Gleichung (5. 3) über in Ausdrücke, in denen q_F bei warm statt bei kalt aufzubringen ist und umgekehrt. Der daraus folgende Soretkoeffizient lautet analog zu Gleichung (5. 4):

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{q_L^{\mathfrak{v}} + q_F - q_H^{\mathfrak{v}}}{kT^2}. \tag{5. 5}$$

Sind beide Mechanismen am Transport beteiligt, so erhält man den Soretkoeffizienten durch Berücksichtigung der Tatsache, daß die Teilchenströme Gleichung (5. 3) aus zwei Anteilen bestehen, den Zwischengitterteilchen (Index $\mathfrak{z}$) und den über die Löcher wandernden (Index $\mathfrak{v}$):

$$\left.\begin{aligned}\overrightarrow{S} &= n_k\left\{K^{\mathfrak{z}} e^{-\frac{q_F}{kT_k}} e^{-\frac{q_H^{\mathfrak{z}}}{kT_k}} e^{-\frac{q_L^{\mathfrak{z}}}{kT_w}} e^{-\frac{q_K^{\mathfrak{z}}}{kT}} + K^{\mathfrak{v}} e^{-\frac{q_F}{kT_w}} e^{-\frac{q_H^{\mathfrak{v}}}{kT_k}} e^{-\frac{q_L^{\mathfrak{v}}}{kT_w}} e^{-\frac{q_K^{\mathfrak{v}}}{kT}}\right\}\\ \overleftarrow{S} &= n_w\left\{K^{\mathfrak{z}} e^{-\frac{q_F}{kT_w}} e^{-\frac{q_H^{\mathfrak{z}}}{kT_w}} e^{-\frac{q_L^{\mathfrak{z}}}{kT_k}} e^{-\frac{q_K^{\mathfrak{z}}}{kT}} + K^{\mathfrak{v}} e^{-\frac{q_F}{kT_k}} e^{-\frac{q_H^{\mathfrak{v}}}{kT_w}} e^{-\frac{q_L^{\mathfrak{v}}}{kT_k}} e^{-\frac{q_K^{\mathfrak{v}}}{kT}}\right\}\end{aligned}\right\} \tag{5. 6}$$

Hieraus folgt nach einfacher Rechnung für die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichtszustand:

$$\boxed{\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{(q_L^{\mathfrak{z}} - (q_F + q_H^{\mathfrak{z}})) + p(q_L^{\mathfrak{v}} + q_F - q_H^{\mathfrak{v}})}{(1+p)\,kT^2}} \tag{5. 7}$$

mit

$$p = \frac{K^{\mathfrak{v}} e^{-\frac{q_H^{\mathfrak{v}} + q_L^{\mathfrak{v}} + q_K^{\mathfrak{v}}}{kT}}}{K^{\mathfrak{z}} e^{-\frac{q_H^{\mathfrak{z}} + q_L^{\mathfrak{z}} + q_K^{\mathfrak{z}}}{kT}}}. \tag{5. 8}$$

Die Überführungswärme des wandernden Teilchens, also der Zähler der rechten Seite von Gleichung (5. 7), hängt hier in komplizierterer Weise als bisher von den kinetischen Eigenschaften ab. Der Faktor p, das Verhältnis der Platzwechselhäufigkeiten berücksichtigt den Anteil der beiden Mechanismen. Für gleiche Eigenschaften von Loch- und Zwischengitterwanderung wird $p = 1$ und Gleichung (5. 7) geht über in:

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{q_L - q_H}{kT^2}. \tag{5. 9}$$

q_F hebt sich heraus, beeinflußt also in diesem Fall den Soretkoeffizienten gar nicht. Ebenso geht Gleichung (5. 7) über in (5. 4), wenn die Lochwanderung sehr langsam wird: $q_L^{\mathfrak{v}} \gg q_L^{\mathfrak{z}}$; $q_H^{\mathfrak{v}} \gg q_H^{\mathfrak{z}}$. Es wird $p \ll 1$, und das zweite Glied in Gleichung (5. 7) verschwindet. Ebenso geht Gleichung (5. 7) für verschwindende Zwischengitterwanderung über in (5. 5).

Sind die Teilchen geladen und wandern im ruhenden Gitter entgegengesetzter Ladung, so treten im Temperaturgradienten durch das sich ausbildende elektrische Potential wie im vorhergehenden Abschnitt Glieder mit $\frac{dV}{dT}$ hinzu, und man erhält in Analogie zu Gleichung (4. 2) an Stelle von Gleichung (5. 4):

$$\frac{1}{n}\frac{dn}{dT} = \frac{q_L^{\mathfrak{z}} - (q_H^{\mathfrak{z}} + q_F)}{kT^2} - \frac{z\varepsilon}{kT}\frac{dV}{dT}. \tag{5. 10}$$

Da wie in Gleichung (4. 3) der Konzentrationsgradient als sehr klein anzunehmen ist, folgt für den thermoelektrischen Homogeneffekt:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{q_L^{\mathfrak{z}} - (q_H^{\mathfrak{z}} + q_F)}{z\varepsilon T}. \tag{5. 11}$$

Aus Gleichung (5. 5) erhält man entsprechend:

$$\frac{dV}{dT} = \frac{q_L^{\mathfrak{v}} + q_F - q_H^{\mathfrak{v}}}{z\varepsilon T}, \tag{5. 12}$$

und aus Gleichung (5. 7)

$$\boxed{\frac{dV}{dT} = \frac{(q_L^{\mathfrak{z}} - (q_F + q_H^{\mathfrak{z}})) + p(q_L^{\mathfrak{v}} + q_F - q_H^{\mathfrak{v}})}{(1+p)\,z\varepsilon T}}. \tag{5. 13}$$

Beispiele von Wanderungsvorgängen über Fehlstellen wurden von Reinhold [12] und von Wagner [17] diskutiert. In der Tabelle II sind einige von Reinhold untersuchte Substanzen aufgeführt. Die Werte für $\frac{dV}{dT}$ sind die von Reinhold aus den Messungen abgeleiteten. Da über den genauen Anteil von Zwischengitter- und Lochwanderung nichts bekannt ist, Wagner [9] aber Überwiegen von Zwischengitterwanderung vermutet, wurden die Messungen nach Gleichung (5. 11) ausgewertet. Reinhold gibt auch

Tabelle II

Thermoelektrischer Homogeneffekt in Gittern mit Fehlstellenwanderung, nach Messungen von Reinhold [12]

(Ausgewertet unter der Annahme reiner Zwischengitterwanderung, Gleichung [5. 11])

Wanderndes Teilchen	Stoff	Mittlere absolute Temperatur	$\frac{dV}{dT}\cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{dV}{dT}\cdot z\varepsilon T = q_L^3 - (q_H^3 + q_F)$ Kcal/Mol	$q_L + q_H + q_F + q_R$ Kcal/Mol	q_L^3 Kcal/Mol	$q_H^3 + q_F$ Kcal/Mol
Ag^+	$AgCl$	600°	−0,9	−12,5	22,0	4,75	17,25
Ag^+	$AgBr$	600°	−0,65	−10,6	20,6	5,0	15,6
Ag^+	β-AgJ	400°	−1,13	−10,0	19,1	4,55	14,5
Cu^+	γ-$CuBr$	600°	−0,78	−12,0	35,0	11,5	23,6

die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitsmessungen folgenden Gesamtaktivierungsenergien $q_H + q_R + q_L + q_F = q$ an. Sie sind in der Tabelle ebenfalls angegeben. Mit ihrer Hilfe erhält man, falls versuchsweise q_R vernachlässigt wird, q_L und $q_H + q_F$ einzeln; diese Werte stehen in den letzten beiden Spalten. Die Tatsache, daß $q_H^3 + q_F$ erheblich größer als q_L^3 ist, scheint die Anwendung von Gleichung (5. 11) zu rechtfertigen, bzw. jedenfalls darauf hinzuweisen, daß die Zwischengitterwanderung überwiegt.

Koch und Wagner [9] haben für $AgCl$ und $AgBr$ die Fehlordnungsenergien der Kationen experimentell bestimmt: $q_F^{AgCl} = 25$ Kcal; $q_F^{AgBr} = 20{,}2$ Kcal. Für die „Schwellenenergie", d. i. in unserer Bezeichnung $q_H + q_L + q_R$, finden sie etwa 3mal kleinere Werte, nämlich in $AgCl$: 6,5 Kcal und in $AgBr$: 8,2 Kcal. Dies sind Mittelwerte für die nach ihren Angaben etwa gleichen Schwellenenergien von Zwischengitter- und Lochwanderung. Diese Zahlen legen es nahe, mit Hilfe von Gleichung (5. 13) eine Abschätzung der Größe p zu versuchen. Nimmt man an, daß $q_L^3 - q_H^3 \ll q_F$ und ebenso $q_L^3 - q_H^3 \ll q_F$, so wird für $AgCl$ mit $q_F = 25$ Kcal, und dem in Tabelle II angegebenen Wert von $\frac{dV}{dT}$:

$$p^{AgCl} = \frac{1}{3}\,. \qquad (5.\ 14)$$

Man erhält also mit Hilfe des thermoelektrischen Homogeneffekts das nicht unplausible Resultat, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions im $AgCl$ über Zwischengitterplätze 3mal größer als die über die Löcher des Gitters ist.

Ein ähnliches Resultat findet man für Silberbromid:

$$p^{AgBr} = 0{,}32\,. \qquad (5.\ 15)$$

Aus Gleichung (5. 13) entnimmt man, daß in diesen beiden Fällen im Soretkoeffizienten das von der Zwischengitterwanderung herrührende Glied mit dem Gewicht 3/4, das von der Lochwanderung mit dem Gewicht 1/4 auftreten.

Leider reichen die vorhandenen Daten nicht aus, die Lochbildungs- und Hemmungsenergie der beiden Mechanismen einzeln zu bestimmen. Das wäre nur in Fällen möglich, in denen $p = 1$ ist, also beide Mechanismen gleichbeteiligt am Transport sind. Dann könnten mit Hilfe von Gleichung (5. 9) und unter Annahme eines Wertes für q_R die Energie q_H und q_L berechnet werden. Dennoch sieht man aus den Resultaten (5. 14) und (5. 15), daß die Thermodiffusion auch jetzt schon über die Wanderungsvorgänge im Festkörper wichtige Auskünfte zu geben vermag.

6. Soreteffekt zweier verschiedener Teilchen gleicher Ladung im Lösungsmittel entgegengesetzter Ladung

(Beispiel: Mischkristalle vom Typ α-$AgCuJ_2$)

In den letzten beiden Abschnitten spielten Konzentrationsverschiebungen im Temperaturgradienten eine untergeordnete Rolle, da die Ladung der Teilchen größere Konzentrationsgradienten verhinderte. Die Wanderung im Temperaturgefälle manifestierte sich in den auftretenden elektrischen Spannungen, aus denen auf die Wanderungstendenz geschlossen werden konnte. Dieses Bild ändert sich vollständig, wenn man z. B. bei den in Abschnitt 4 behandelten α-Strukturen statt einer einzigen wandernden Teilchensorte zwei verschiedene in dasselbe ruhende Anionengitter einlagert, also wenn z. B. Ag^+- und Cu^+-Ionen in ein negatives Jodionengitter gebracht werden. In diesem Fall sind unter Wahrung der Elektroneutralitätsbedingung noch Verschiebungen der Cu^+- und der Ag^+-Ionen gegeneinander möglich. Cu^+ und Ag^+ zeigen einen echten Soreteffekt. Die Bedingung elektrischer Neutralität – vom thermoelektrischen Homogeneffekt abgesehen – hat lediglich zur Folge, daß stets gelten muß

$$\frac{\partial n^{Ag^+}}{\partial T} = -\frac{\partial n^{Cu^+}}{\partial T}\,. \qquad (6.\ 1)$$

Den Soretkoeffizienten, d. h. die im Temperaturgradienten im Gleichgewicht sich einstellende Verteilung von Cu^+ und Ag^+ erhält man wieder durch Betrachtung der Teilchenströme durch eine Wand. Für die Verschiebung der Mischung von Cu^+ und Ag^+ insgesamt gegen das negative Anionengitter, d. h. für einen eventuell auftretenden Homogeneffekt interessieren wir uns nicht. Es muß lediglich festgestellt werden, daß eine infolge des Homogeneffekts etwa entstehende Potentialdifferenz auf die Beweglichkeit beider Teilchensorten gleich einwirkt, und deshalb zu ihrer gegenseitigen Trennung nichts beitragen kann. Aus den Formeln für die partiellen Teilchenströme heben sie sich deshalb bei der Bildung des Soretkoeffizienten heraus.

a) α-Strukturen

In Analogie zu Gleichung (3. 6) und (3. 8) erhält man also in Fällen, in denen keine Fehlordnungswanderung vorliegt (also z. B. bei α-Strukturen), wenn man Cu^+ und Ag^+ ins Auge faßt:

$$\left.\begin{aligned}\vec{S}_{Ag} &= n_k^{Ag} K^{Ag} e^{-\frac{q_H^{Ag}}{kT_k}} e^{-\frac{q_K^{Ag}}{kT}} e^{-\frac{q_L^{Ag}}{kT_w}} \\ \overleftarrow{S}_{Ag} &= n_w^{Ag} K^{Ag} e^{-\frac{q_H^{Ag}}{kT_w}} e^{-\frac{q_K^{Ag}}{kT}} e^{-\frac{q_L^{Ag}}{kT_k}}\end{aligned}\right\} \quad (6.\ 2)$$

sowie

$$\left.\begin{aligned}\vec{S}_{Cu} &= n_k^{Cu} K^{Cu} e^{-\frac{q_H^{Cu}}{kT_k}} e^{-\frac{q_K^{Cu}}{kT}} e^{-\frac{q_L^{Cu}}{kT_w}} \\ \overleftarrow{S}_{Cu} &= n_w^{Cu} K^{Cu} e^{-\frac{q_H^{Cu}}{kT_w}} e^{-\frac{q_K^{Cu}}{kT}} e^{-\frac{q_L^{Cu}}{kT_k}}\end{aligned}\right\} \quad (6.\ 2)$$

Im Gleichgewichtszustand ist:

$$\vec{S}_{Ag} = \overleftarrow{S}_{Ag}\,; \qquad \vec{S}_{Cu} = \overleftarrow{S}_{Cu}\,.$$

Um die Trennung von Cu^+ und Ag^+ zu charakterisieren, bildet man, wie es bei Trennvorgängen üblich ist, folgenden Quotienten, der unter Berücksichtigung von Gleichung (3. 10), (3. 11) und (6. 1) in der angegebenen Weise umgeformt werden kann:

$$S = \frac{\left(\frac{n^{Ag}}{n^{Cu}}\right)_w}{\left(\frac{n^{Ag}}{n^{Cu}}\right)_k} = \frac{n_w^{Ag} n_k^{Cu}}{n_k^{Ag} n_w^{Cu}} = 1 + \left(\frac{1}{n^{Ag}}\frac{\partial n^{Ag}}{\partial T} + \frac{1}{n^{Cu}}\frac{\partial n^{Cu}}{\partial T}\right)\frac{\partial T}{\partial x} l = 1 + \frac{n^{Ag} + n^{Cu}}{n^{Ag} \cdot n^{Cu}}\frac{\partial n^{Ag}}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} l\,. \quad (6.\ 3)$$

Setzt man $\frac{n^{Ag}}{n^{Ag} + n^{Cu}} = \lambda$; $\frac{n^{Cu}}{n^{Ag} + n^{Cu}} = 1 - \lambda$, so wird:

$$S - 1 = \frac{1}{\lambda(1-\lambda)}\frac{\partial \lambda}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x} l\,. \quad (6.\ 4)$$

Hieraus und aus den Formeln (6. 2) leitet man in der gewohnten Weise den Soretkoeffizienten ab:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda(1-\lambda)}\frac{d\lambda}{dT} = s^{Ag^+} = -s^{Cu^+} = \frac{(q_L - q_H)^{Ag} - (q_L - q_H)^{Cu}}{kT^2}} \quad (6.\ 5)$$

An die Stelle von Ag und Cu können andere Teilchen treten. Der Soretkoeffizient s^{Ag^+} ist positiv, wenn Ag^+ in Richtung höherer Temperatur und Cu^+ in entgegengesetzter Richtung wandert. s^{Ag^+} stellt sich dar als die Differenz der beiden Einzeleffekte des Ag^+ und des Cu^+ im Anionengitter. Hat der Wanderungsmechanismus wie im Abschnitt 5 die Ausbildung von Fehlstellen zur Voraussetzung, so treten an Stelle von Gleichung (6. 5) Beziehungen, die denen des Abschnitts 5 analog sind.

Versuche, die diesem interessanten Fall entsprechen, wurden wiederum von Reinhold [11] ausgeführt. Einige seiner Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt und ausgewertet. Der Soretkoeffizient wurde bestimmt, indem die thermische „Überführung" wie bei gewöhnlichen Überführungsmessungen durch Wiegen von Teilbereichen des Kristalls gemessen wurde. Obwohl sich auch hier aus dem Soretkoeffizient nur die Differenz der beiden Überführungswärmen von Ag^+ und Cu^+ ergibt, lassen sich doch aus der Diskussion des Materials einige Schlüsse ziehen.

In den α-Strukturen ist bekanntlich die Gesamtaktivierungsenergie $q_L + q_H + q_R$ für den Platzwechsel sehr klein. Sie zeigen dementsprechend auch kleine Soretkoeffizienten. Immerhin unterscheiden sich die Werte der Überführungswärme von Cu und Ag sowohl beim α-Jodid als auch beim α-Sulfid. In beiden Fällen wandert das Ag^+-Ion zur höheren Temperatur. Dies kann man so deuten, daß Ag^+ größer als Cu^+ ist und deshalb eine größere Lochbildungsenergie q_L besitzt, welche die Richtung des Effekts bestimmt. Im Sulfidgitter ist außerdem der zur Verfügung stehende Raum etwas enger als im Jodgitter, was

Tabelle III

Soretkoeffizient in Mischkristallen (nach Versuchen von Reinhold [11])

Mischkristall	Zusammensetzung	Soretkoeffizient s nach Gleichung (6. 4)	Temperaturbereich T_k	$s \cdot kT^2$ in cal/Mol	Bemerkungen
α-$CuAgJ_2$	20 Proz. Cu, 80 Proz. Ag	$0{,}282 \cdot 10^{-3}$	590°	33,2	—
α-$CuAgS$	50 Proz. Cu, 50 Proz. Ag	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$	550°	124	—
γ-$CuAgJ_2$	20 Proz. Cu, 80 Proz. Ag	$13{,}9 \cdot 10^{-3}$	530°	1472	Fehlordnungstyp
γ-$CuAgBr_2$	20 Proz. Cu, 80 Proz. Ag	$-5{,}76 \cdot 10^{-3}$	520°	−602	Fehlordnungstyp

etwas größere absolute Werte von q_L^{Ag} und q_L^{Cu} und infolgedessen auch eine etwas größere Differenz verursachen könnte, stets natürlich vermindert durch die (sich wahrscheinlich umgekehrt verhaltenden) Hemmungsenergien q_H.

b) Fehlordnungstypen

Verläuft die Wanderung über Fehlstellen, wie z. B. im γ-$AgCuBr_2$, so besteht für die beiden wandernden Kationen im Prinzip die Möglichkeit, entweder über Zwischengitterplätze oder über unbesetzte Löcher im Gitter zu wandern, wie in Abschnitt 5 besprochen wurde. Bei der Ableitung des Soretkoeffizienten, der die Entmischung von Cu und Ag angeben soll, muß dies berücksichtigt werden. In Analogie zu den Gleichungen (6. 2) bis 6. 5) und zu Abschnitt 5 erhält man für den Soretkoeffizienten des Ag^+:

$$s^{Ag^+} = \frac{1}{\lambda(1-\lambda)}\frac{d\lambda}{dT} = \left[\frac{q_L^2 - (q_F + q_H^2) + p\,(q_L^2 + q_F - q_H^2)}{(1+p)\,kT^2}\right]^{Ag^+} - \left[\frac{(q_L^2 - (q_F + q_H^2)) + p\,(q_L^2 + q_F - q_H^2)}{(1+p)\,kT^2}\right]^{Cu^+} . \qquad (6.\ 6)$$

Die Überführungswärmen der beiden Ionen, das sind die Zähler der beiden Brüche der rechten Seite, dividiert durch $(1+p)$, hängen in komplizierterer Weise von den Teilcheneigenschaften ab. Es bedeutet q_F die Fehlordnungsenergie des Ag^+ bzw. des Cu^+; p^{Ag} und p^{Cu} haben dieselbe Bedeutung wie in Gleichung (5. 8)

Man darf wohl stets $p^{Ag} \sim p^{Cu}$ annehmen, doch enthält auch dann die Beziehung (6. 6) noch zu viele Parameter, um eine einfache Diskussion von Experimenten zu gestatten. Wir setzen deswegen in Anlehnung an die Resultate (5. 14) und (5. 15): $p^{Ag} = p^{Cu} = 1/3$. Faßt man dann die verschiedenen Lochbildungs- und Hemmungsenergien zusammen:

$$(\tfrac{3}{4} q_L^2 + \tfrac{1}{4} q_L^2)^{Ag} = \overline{q}_L^{Ag} \qquad (6.\ 7)$$

$$(\tfrac{3}{4} q_H^2 + \tfrac{1}{4} q_H^2)^{Ag} = \overline{q}_H^{Ag} \qquad (6.\ 8)$$

und entsprechend für Kupfer, so wird Gleichung (6. 6)

$$\left.\begin{aligned} s^{Ag} \cdot kT^2 = (\overline{q}_L^{Ag} - \overline{q}_L^{Cu}) - (\overline{q}_H^{Ag} - \overline{q}_H^{Cu}) \\ - \tfrac{1}{2}\,(q_F^{Ag} - q_F^{Cu}) \,. \end{aligned}\right\} \qquad (6.\ 9)$$

An diese Formel kann man eine Diskussion der in Tabelle III aufgeführten γ-Strukturen $AgCuBr_2$ und $AgCuJ_2$ anknüpfen. Aus der Größe der Ionen kann man in beiden Fällen auf $\overline{q}_L^{Ag} > \overline{q}_L^{Cu}$ schließen. Ferner hängen q_H und q_F wahrscheinlich beide in gleicher Weise von den Ioneneigenschaften ab. Den Ausschlag dürften die Fehlordnungsenergien geben. Hat das Zwischengitter größere Zwischenräume, wie im Fall der großen Jodionen, so dürfte die Größe der Kationen geringeren Einfluß auf die Fehlordnungsenergie, größeren ihre Bindung an die Ruhelage haben. Letztere dürfte um so größer sein, je kleiner das Ion ist (geringere Abschirmung der positiven Kernladung, kleinerer Abstand der Nachbaratome). So würde sich im Fall des Jodgitters $q_F^{Cu} > q_F^{Ag}$, also nach Gleichung (6. 9) $s^{Ag} > 0$ verstehen lassen. Im Bromidgitter gleicher Kationenzusammensetzung ist der Zwischengitterraum enger, die Raumbeanspruchung der Ionen spielt eine größere Rolle, so daß hier möglicherweise $q_F^{Ag} > q_F^{Cu}$, also $s^{Ag^+} < 0$ wäre.

Doch haben derartige Schlüsse wenig Überzeugungskraft und sind außerdem mit Vorsicht zu ziehen. Man muß z. B. mit einer starken Abhängigkeit der Energiegrößen von den im Temperaturgradienten sich ausbildenden Konzentrationsunterschieden rechnen. Auch dies geht aus Versuchen von Reinhold [12] hervor. Wird das Konzentrationsverhältnis Silber-Kupfer im $AgCuBr_2$ (Tabelle III) variiert, so nimmt der Soretkoeffizient s^{Ag} mit sinkendem Ag-Gehalt zu, wechselt bei etwa 55 Proz. sein Vorzeichen und erreicht bald ebenso große positive Werte. Die obigen Überlegungen gelten also zwar für Ag^+ in einem überwiegend aus AgJ bestehenden Kristall, Ag^+ in einem überwiegend aus CuJ

bestehenden Kristall verhält sich jedoch ganz anders. In dem wegen der kleineren Cu^+-Ionen engeren Gitter ist offenbar die Lochbildungsenergie $\bar{q}_L^{Ag}$ die ausschlaggebende Größe geworden. Diese Auffassung wird gestützt durch die Beobachtung, daß Ag^+ in α-AgJ eine Aktivierungsenergie der Beweglichkeit von 1760 cal, in α-CuJ dagegen von 6760 cal besitzt [15, 16].

7. Zusammenfassung

Das Ziel der vorstehenden Überlegungen war, an idealisierten Modellen von Kristallen, aber in Anlehnung an experimentell untersuchte Fälle, den Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Thermodiffusion und den kinetischen Größen herzustellen, die für die gewöhnlichen Wanderungsvorgänge maßgebend sind. Es zeigt sich, daß die Platzwechselenergien für den Effekt verantwortlich sind, daß es aber im Allgemeinen notwendig ist, diese Energien genauer zu analysieren. Man muß unterscheiden zwischen der Energie, die in der Ruhelage vor dem Sprung, und der, die in der neuen Ruhelage aufzubringen ist. Beide beeinflussen die Thermodiffusion mit verschiedenen Vorzeichen. Ein Energiebeitrag, der in der Mitte zwischen den beiden Ruhelagen (lineares Temperaturgefälle vorausgesetzt) zur Verfügung stehen muß, beeinflußt die Soretkonstante nicht. Besitzt ein und dasselbe Teilchen im selben Gitter verschiedene Wanderungsmechanismen (z. B. über Zwischengitterplätze und über Löcher im regulären Gitter), so tragen diese nach Maßgabe ihrer Beweglichkeit zum Soreteffekt bei. Für $AgCl$ und $AgBr$ läßt sich der Anteil von Zwischengitter- und Lochwanderung abschätzen. Ein Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen der Eastman-Wagnerschen thermodynamischen Theorie nichtisothermer Systeme liefert eine einfache und anschauliche kinetische Deutung der Eastmanschen Überführungswärmen, die unmittelbar verständlich macht, weshalb frühere Deutungsversuche, die eine Parallelität mit der Aktivierungsenergie suchten, versagen mußten. Sind die Teilchen geladen, so kann die infolge der Wanderung im Temperaturgradienten sich ausbildende elektrische Potentialdifferenz (sogenannter thermoelektrischer Homogeneffekt) ebenfalls mittels des Modells erfaßt werden. Die sich ergebenden Beziehungen entsprechen völlig denen der thermodynamischen Theorie. Dieser thermoelektrische Effekt ermöglicht ebenso wie der Soreteffekt Rückschlüsse auf die Größe der einzelnen Glieder der Aktivierungsenergie. Im ganzen kann man sagen, daß sich die verschiedenen Effekte mit der hier vorgeschlagenen komplizierteren Form der Aktivierungsenergie befriedigend verstehen lassen.

Diese Überlegungen wurden angestellt zur Vorbereitung entsprechender Untersuchungen an Flüssigkeiten, über die später berichtet werden soll.

Herrn Dr. J. W. Hiby danke ich für wichtige Ratschläge und zahlreiche kritische Bemerkungen während des Entstehens der Arbeit.

Literaturverzeichnis

1) R. S. Bradley, Trans. Far. Soc. **33**, 1185, 1937.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. **36**, 284, 1938.
3) E. D. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1482, 1926; **50**, 283, 292, 1938.
4) R. H. Fowler und N. B. Slater, Trans. Far. Soc. **34**, 81, 1938.
5) J. J. Hermans, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **58**, 917, 1939.
6) J. W. Hiby und K. Wirtz, Physik. Zeitschr. **41**, 77, 1940.
7) W. Jost, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **169**, 179, 1934.
8) W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Leipzig 1937.
9) E. Koch und C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **38**, 295, 1937.
10) M. J. Polissar, Journ. chem. Phys. **6**, 833, 1938.
11) H. Reinhold, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 627, 1929.
12) H. Reinhold, Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 555, 1933.
13) H. Reinhold und A. Blachny, Zeitschr. f. Elektrochem. **39**, 290, 1933.
14) L. W. Strock, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25**, 441, 1934; Zeitschr. f. Kristallograph. **87**, 436, 1934. Vgl. auch: J. A. A. Ketelaar, Zeitschr. Kristallograph. **87**, 436, 1934; P. Rahlfs, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **31**, 157, 1936.
15) A. Smekal, Handbuch d. Physik, **24**/II, 876 u. 877.
16) C. Tubandt und E. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 513, 1914; A. Smekal, Zeitschr. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928.
17) C. Wagner, Ann. d. Phys. **3**, 629, 1929.
18) C. Wagner, Ann. d. Phys. **6**, 370, 1930.
19) K. Wirtz, Ann. d. Phys. **36**, 245, 1939; Naturwiss. **27**, 369, 1939.

Berlin-Dahlem, Max-Planck-Institut,
22. April 1943.

(Eingegangen 22. April 1943)

Oszillatorenstärken einiger Linien von *Na I*, *K I*, *Mg II* und *H I*

Von L. Biermann

Die in Spalte 4 der nachstehenden Tabelle mitgeteilten Oszillatorenstärken einiger Linien des *Na I*, *K I* und *Mg II* sind quantenmechanisch berechnet. Bei der Integration der Schrödinger-Gleichung für die verschiedenen Zustände des Leuchtelektrons sind der Austausch und die Polarisation des Atomrumpfs durch das Leuchtelektron durch eine entsprechende Retusche des Rumpfpotentials approximativ berücksichtigt; für die Energiekonstante ist jeweils der Beobachtungswert eingesetzt. Wegen der Einzelheiten der Berechnung und der die Beobachtungen betreffenden Literatur sei auf die Arbeit des Verfassers in der Zeitschrift für Astrophysik, Bd. 22 (im Druck) verwiesen.

Element	Übergang	λ	$f_{\text{ber.}}$	$f_{\text{beob.}}$
Na I	$3s-3p$	5893	0,99	1,00 ±0,05
	$3s-4p$	3303	0,014	0,014±0,001
K I	$4s-4p$	7682	1,07	1,05 ±0,05
	$4s-5p$	4046	0,014	0,010±0,002
	$4s-6p$	3447	0,002	0,0009
	$4s-7p$	3218	0,0007	0,0002
	$(4s-3p)$	—	−0,095	(durch Pauli-
	$(4s-2p)$		−0,002	prinzip verboten)
Mg II	$3s-3p$	2800	0,92	—
	$3d-4f$	4481	0,95	—

Das Spektrum des atomaren Wasserstoffes muß, worauf zuerst Grotrian[1]) hingewiesen hat, außer den bekannten Serien noch Übergänge zwischen den Feinstrukturniveaus jeder einzelnen Hauptquantenzahl aufweisen, deren Wellenlängen von der Ordnung 10 cm sind. H. Klumb[2]) und auf seine Anregung O. Betz[3]), E. Schreiber[4]) und Th. Haase[5]) haben vor etwa 10 Jahren versucht, diese Linien in Absorption zu finden; es ergaben sich bei den Versuchen von Betz und Schneider etwa bei den richtigen Wellenlängen Absorptionslinien mit Gesamtabsorptionen A_λ von der Ordnung 0,1 cm, während die Versuche von Haase negativ ausfielen. Da man in erster Näherung mit optisch dünner Schicht rechnen kann, würde für die Zahl der effektiven Dispersionselektronen pro cm^2 $A_\lambda \cdot mc^2 / \pi e^2 \lambda^2 \approx 10^9$ [cm^{-2}] für $\lambda = 10$ cm folgen[6]). Bei den Versuchen war die Gesamtzahl der Wasserstoffmoleküle etwa 10^{16}–10^{17} [cm^{-2}], die Zahl der Wasserstoffatome im zweiten und dritten Quantenzustand aber um eine Anzahl von Zehnerpotenzen (etwa 9 bei den Versuchen von Haase, l. c.) geringer, so daß es für die Deutung dieser Beobachtungen auf die Oszillatorenstärken f dieser Übergänge ankommt. Nur im Falle relativ großer Oszillatorenstärken f von der Ordnung 1 wäre es möglich, daß tatsächlich die gesuchten Linien beobachtet wurden. Nun zeigt zwar schon die Tatsache, daß auch bei Vernachlässigung dieser Übergänge der Summensatz auf mindestens drei Dezimalen erfüllt ist, daß die fraglichen f-Werte $< 0{,}001$ sind. Doch sind für das vorliegende Problem ihre genauen Werte von Interesse, und diese seien daher im folgenden ausgerechnet.

Beim zweiquantigen Niveau handelt es sich nur um den Übergang $2\,s_{1/2} \to 2\,p_{3/2}$, da der Term $2\,p_{1/2}$ energetisch mit $2\,s_{1/2}$ zusammenfällt. Das Quadrat des Koordinatenmatrixelements $|\mathfrak{r}_{nl}^{n'l'}|^2$ für den Gesamtübergang $2\,s \to 2\,p$ beträgt[7])

$$\sum_{j'} \sum_{m'} |\mathfrak{r}_{nljm}^{n'l'j'm'}|^2 = \frac{\max(l,l')}{2l+1} (R_{nl}^{n'l'})^2 = 27{,}00\,,$$

wovon nach der Summenregel zwei Drittel auf den Übergang $2\,s_{1/2} \to 2\,p_{3/2}$ (Absorption) entfallen. Für die mittlere Oszillatorenstärke (Mittel über m und alle Polarisationsrichtungen, Summe über alle m') gilt nun[8])

$$f_{nlj \to n'l'j'} = \frac{1}{2l+1} \sum_m \sum_{m'} f_{nljm}^{n'l'j'm'} = \frac{1}{3} \frac{m}{\hbar^2} \frac{2\Delta E}{2l+1} \sum_m \sum_{m'} |\mathfrak{r}_{nljm}^{n'l'j'm'}|^2 = \frac{m}{3\hbar^2} \cdot 2\Delta E \cdot \frac{2}{3} |\mathfrak{r}_{nl}^{n'l'}|^2$$

Bezeichnungsweise nach Bethe, l. c.). In den Hartreeschen atomaren Einheiten[9]), in denen $R_{nl}^{n'l'}$ schon angegeben wurde, sind m (Elektronenmasse), $\hbar \equiv h/2\pi$ und a (Bohrscher Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand) $= 1$; $\Delta E = h\nu$ ist in Einheiten der doppelten Ionisationsenergie des Wasserstoffs zu messen, d. h. $2\Delta E$ ist gleich $(h\nu)_{\text{Volt}} \div 13{,}53$. Mit $\lambda = 2{,}74$ cm folgt

$$h\nu = 3{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot 13{,}53 \text{ Volt}$$

und

$$f = \tfrac{1}{3} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot \tfrac{2}{3} \cdot 27 = 2{,}0 \cdot 10^{-5}\,.$$

1) Graphische Darstellung der Spektren von Atomen, Berlin 1928, S. 37.
2) Physik. Zeitschr. **33**, 445, 1932.
3) Ann. d. Phys. **15**, 321, 1932.
4) Freiburger Dissertation, 1933.
5) Freiburger Dissertation, 1934.
6) Unsöld, Physik der Sternatmosphären, § 40.
7) Bethe, Handbuch der Physik, 2. Auflage Bd. 24/1, Kap. 3, §§ 38–42.
8) Vgl. Bethe, l. c., Gleichung (40. 5).
9) Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89 1928.

Ferner ist die Übergangswahrscheinlichkeit[5]) proportional zu $f \cdot \nu^3$. Sie ist daher um über 14 Zehnerpotenzen geringer als die des Übergangs in den Grundzustand.

Innerhalb des dreiquantigen Niveaus hat man die drei Übergänge $3s_{1/2} \rightarrow 3p_{3/2}$, $3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$ und $3p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$. Die beiden ersten Übergänge stimmen energetisch in Ausgangs- und Endterm überein, da die Termlage nur vom Gesamtdrehimpuls j abhängt. Es findet sich auf analoge Art für die $|r_{nl}^{n'l'}|^2$ 162 und 67,5, wovon nach der Summenregel $^2/_5$ sowie $^1/_5$ bzw. $^9/_5$ auf die fraglichen Übergänge entfallen. Mit $2\,\Delta E = 0{,}98 \cdot 10^{-6}$ und $0{,}37 \cdot 10^{-6}$ finden sich schließlich folgende f-Werte:

Übergang	$3s_{1/2} \rightarrow 3p_{3/2}$	$3p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$	$3p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$
f	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$0{,}73 \cdot 10^{-5}$	$0{,}50 \cdot 10^{-5}$

Der mittlere f-Wert für die Linie bei 9,25 cm beträgt somit $2{,}1 \cdot 10^{-5}$, der für die Linie bei 27,75 cm $0{,}50 \cdot 10^{-5}$.

Für die Deutung der genannten Versuche ergibt sich demnach, daß die beobachteten Absorptionen nicht den Dezimeterlinien des atomaren Wasserstoffs zugeschrieben werden können.

Für den Hinweis auf das Problem dieser Linien bin ich Herrn Dr. Rompe zu Dank verpflichtet, für ergänzende Bemerkungen zu den Versuchen Herrn Dr. Klumb.

10) Bethe, l. c., § 38.

Universitätssternwarte Berlin-Babelsberg.

(Eingegangen 19. April 1943)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$.

Der Wert f der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 40^{min}$—$10^h\ 46^{min}$ und

$f_2 = 440 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 46^{min}$—$10^h\ 49^{min}$.

1943	δ	1943	δ
Mai 1	—	Mai 16	—
2	—	17	+ 3
3	+ 2	18	+ 7
4	+ 6	19	— 4
5	+ 7	20	— 2
6	+10	21	+ 7
7	+ 5	22	+ 1
8	+ 7	23	—
9	—	24	+11
10	— 6	25	+ 3
11	— 4	26	+ 6
12	— 7	27	+ 2
13	— 8	28	0
14	— 7	29	+ 8
15	— 5	30	—
		31	+ 3

Berlin-Charlottenburg, den 7. Juni 1943.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

BERICHTE

Statistische Ultramikrometrie mit Röntgen-, Alpha- und Neutronenstrahlung[1])

Von K. G. Zimmer

Aus der Genetischen Abteilung am Kaiser-Wilhelm-Institut, Berlin-Buch

1. Einleitung

Die Bedeutung übermikroskopischer Meßverfahren bedarf angesichts der allgemein bekannten Ergebnisse der Elektronenmikroskopie weder einer Erläuterung noch einer Hervorhebung. Hier soll über ein Verfahren berichtet werden, das sich von der Licht- und Elektronenmikroskopie grundsätzlich dadurch unterscheidet, daß die Befunde nicht an einzelnen, sondern an einer Vielzahl möglichst gleicher Objekte mittels statistischer Methoden gewonnen werden. Auch eignen sich nicht alle Gegenstände für dieses Untersuchungsverfahren, sondern nur solche, die durch Strahlung eine quantitativ erfaßbare Veränderung erfahren, z. B. gewisse biologische Objekte sowie größere Eiweißmoleküle.

Nachdem zuerst von Dessauer (1922) erkannt worden war, daß die statistische Verteilung der Absorptionsvorgänge strahlender Energie auch für die biologische Wirkung derselben von Bedeutung ist, wies Crowther (1926)

1) Die Durchführung der Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

darauf hin, daß das aus Strahlendosis-Effekt-Kurven berechenbare Volumen (Treffbereich), in dem zur Hervorbringung der beobachteten Reaktion ein oder mehrere Absorptionsereignisse (Treffer) erfolgen müssen, mit biologischen Strukturen identifiziert werden könnte. Holweck und Lacassagne (1930–34) ordneten dann den Treffbereichen Steuerungszentren auch ohne Vorliegen von Strukturen passender Größe zu und prägten den Begriff „ultramicroscope statistique"[2].

Während die mit Röntgenstrahlung an hochdifferenzierten biologischen Objekten angestellten älteren Versuche zur Ausmessung von Strukturen oder Reaktionszentren oft mehrdeutige Ergebnisse lieferten, haben in letzter Zeit Untersuchungen an elementaren biologischen Einheiten und an Eiweißmolekülen unter Benützung von α-Strahlen zu Befunden geführt, deren Deutung klar und überzeugend ist. Wir glauben daher, daß Grundlagen und Ergebnisse der statistischen Ultramikrometrie jetzt von allgemeinerem Interesse sind. Dies um so mehr, als das Verfahren durch die von uns durchgeführte Anwendung schneller Neutronen auch bei Objekten benutzbar geworden ist, die der Bestrahlung mit x-Strahlen wegen deren geringem Durchdringungsvermögen nicht zugänglich waren.

2. Physikalische Grundlagen

a) Formaler Treffbereich (Wirkungsvolumen) und wahrer Treffbereich

Wird eine Anzahl N_0 von untereinander möglichst gleichartigen biologischen Objekten vom Volumen V homogen bestrahlt, so ist wegen der statistischen Verteilung der Absorptionsereignisse die Wahrscheinlichkeit, daß nach einer Strahlendosis D, gemessen in Absorptionsereignissen (Treffern) je Kubikzentimeter, im Volumen V genau n Treffer erfolgen

$$\frac{(VD)^n e^{-VD}}{n!} . \tag{1}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in einer Einheit kein Treffer erfolgt ($n = 0$), ergibt sich hieraus zu

$$e^{-VD} \tag{2}$$

und damit die Zahl N aus der Zahl N_0 der bestrahlten Einheiten, die nach einer Dosis D noch keinen Treffer erhalten haben, zu

$$N = N_0 e^{-VD} \tag{3}$$

und die Zahl N^* der mindestens einmal getroffenen zu

$$N^* = N_0 (1 - e^{-VD}) . \tag{4}$$

Durch Summierung analoger Ausdrücke für diejenigen Einheiten, die $n = 1, 2, 3$ usw. Treffer erhielten, kann man die Zahl der n-mal Getroffenen berechnen. Wir werden uns im folgenden jedoch auf Vorgänge beschränken, bei denen $n = 1$ ist (Eintrefferreaktionen), da bei Vorgängen mit $n > 1$ (Mehrtrefferreaktionen) die bisher erreichte Versuchsgenauigkeit eine quantitative Auswertung nur selten gestattet (Zimmer, 1941).

Versuche an zahlreichen biologischen Objekten haben ergeben, daß die Abhängigkeit des eine bestimmte Reaktion zeigenden Bruchteils der bestrahlten Individuen von der Dosis durch die Beziehung (4) gut darzustellen (siehe Zimmer, 1943), daß jedoch das aus Gleichung (4) berechnete Volumen oft viel kleiner als das Gesamtvolumen V eines Individuums ist. Wir können diesem Umstand durch Einführung einer Wahrscheinlichkeit P, daß ein Treffer wirkt, Rechnung tragen, wobei P eine Funktion des Ortes im Individuum ist (Fano, Jordan, 1939). Die Gleichung (4) liefert dann nicht das reale Volumen V des Individuums, sondern einen formalen Treffbereich v, der in Analogie zum Begriff des Wirkungsquerschnitts als Wirkungsvolumen bezeichnet und zu

$$v = \int_V P(x, y, z)\, dV \tag{5}$$

angegeben werden kann. Einzelheiten über die Funktion $P(x, y, z)$ sind nicht bekannt. Unsere Kenntnis vom Bau biologischer Objekte legt jedoch die vereinfachende Annahme nahe, daß es im Objekt ein reales Volumen τ gibt, in dem $P = \text{const} = p$, außerhalb dessen aber $P = 0$ ist, so daß der formale Treffbereich (Wirkungsvolumen) durch

$$v = p\tau \tag{6}$$

definiert wird. Als Beispiel möge man sich vorstellen, daß einzellige Individuen vom Volumen V durch einen Treffer im Zellkern vom (realen) Volumen $\tau < V$ mit der Wahrscheinlichkeit p getötet werden, während Treffer außerhalb des Zellkerns unwirksam bleiben. Vom Standpunkt der Ultramikrometrie ist offenbar die Bestimmung des realen Volumens τ die eigentliche Aufgabe. Da jedoch die Wirkungswahrscheinlichkeit p nicht bekannt war, hat man sich in den älteren Arbeiten mit der Berechnung des formalen Treffbereichs (Wirkungsvolumens) v begnügt und in vielen Fällen auch recht befriedigende Übereinstimmung der so gewonnenen Volumina mit der Größe biologischer Strukturen

2) Im Anschluß an die übereinstimmende Ansicht einer Gruppe von Biologen benutzen wir für das von Holweck und Lacassagne „statistische Ultramikroskopie" genannte Verfahren die Bezeichnung „statistische Ultramikrometrie", da die für die Mikroskopie charakteristische Sichtbarkeit bzw. Photographierbarkeit des Bildes hier fehlt.

erhalten, deren Beeinflussung der beobachtete Effekt vernünftigerweise zugeschrieben werden konnte. Andererseits ließen Fälle schlechter Übereinstimmung den Wert des Verfahrens zweifelhaft erscheinen, insbesondere wenn Strukturen zu messen waren, deren Größe auf anderem Wege nicht bestimmt werden konnte.

Es ist in der Einleitung schon erwähnt worden, daß diese älteren Untersuchungen meist mit Röntgenstrahlung ausgeführt wurden. Dabei war es in vielen Fällen zweckmäßig, als Treffer (und als Dosiseinheit) den Vorgang „eine Ionisation" anzusehen. Die Wirkungswahrscheinlichkeit p bedeutet dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine im realen Volumen $\tau = v/p$ erfolgende Ionisation den Effekt bewirkt und ist zunächst nicht bestimmbar. Untersuchungen der gleichen Reaktion mit Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge zeigten aber, daß in manchen Fällen der aus Gleichung (4) berechnete formale Treffbereich v von der Wellenlänge, d. h. von der räumlichen Ionisationsdichte[3]), abhängt. Dies ist qualitativ sofort verständlich; denn wenn τ ein reales Volumen bestimmter Größe ist, muß mit steigender räumlicher Ionisationsdichte häufiger, wenn überhaupt, dann gleich mehr als eine Ionisation in τ erfolgen. Wenn nun eine bereits zur Erzielung des Effektes genügt, so wird, da bei der Dosismessung alle gezählt werden, jede zweite oder dritte in einen Bereich fallende verlorengehen, d. h. der Effekt je Dosiseinheit und damit der formale Treffbereich v werden mit steigender Ionisationsdichte abnehmen. Das tatsächliche Auftreten dieser Wirkungsabnahme bedeutet gleichzeitig einen Beweis für die Richtigkeit der Annahme eines realen Volumens τ (wahrer Treffbereich), das in vielen Fällen kleiner als das Gesamtvolumen V des Individuums ist, wie einen Hinweis auf die Fehler, die entstehen können, wenn ohne weiteres die Wirkungswahrscheinlichkeit $p = \text{const} = 1$ gesetzt wird. Die quantitative Untersuchung dieser Erscheinung zeigt jedoch eine Möglichkeit auf, diese Fehlerquelle weitgehend auszuschließen, wenn man sich auf die Bestimmung des Querschnitts des Treffbereichs beschränkt.

b) (Formaler) Wirkungsquerschnitt und (wahrer) geometrischer Querschnitt des Treffbereichs

Wenn das zu messende Volumen τ mit dem mittleren geometrischen Querschnitt q und dem mittleren Durchmesser $\delta = \tau/q$ mit einer Korpuskularstrahlung bestrahlt wird, die längs der Bahn eines Teilchens η Ionisationen je Zentimeter erzeugt, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß in δ cm der Bahn m Ionisationen auftreten

$$\frac{(\eta\delta)^m e^{-\eta\delta}}{m!}. \tag{7}$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß keine dieser m Ionisationen wirkt, ist $(1-p)^m$, da p die Wirkungswahrscheinlichkeit für eine Ionisation ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß das ionisierende Teilchen durch den wahren Treffbereich τ läuft, ohne zu wirken, ist demnach (Fano, 1938)

$$e^{-\eta\delta} + \eta\delta e^{-\eta\delta}(1-p) + \cdots + \frac{(\eta\delta)^m}{m!} e^{-\eta\delta}(1-p)^m + \cdots = e^{-p\eta\delta}. \tag{8}$$

Man kann daher für das zu messende reale Volumen τ den Zusammenhang zwischen seinem mittleren geometrischen Querschnitt q und seinem (formalen) Wirkungsquerschnitt σ gegenüber dem wirksamen Durchgang eines Teilchens, das η Ionisationen je Zentimeter seiner Bahn erzeugt, angeben zu

$$\sigma = q(1 - e^{-p\eta\delta}). \tag{9}$$

Für die statistische Ultramikrometrie folgt hieraus die wichtige Feststellung, daß es möglich ist, durch Verwendung von Strahlungen, die längs der Bahn ihrer Teilchen sehr hohe Ionisationsdichten erzeugen, ohne Kenntnis der Wirkungswahrscheinlichkeit p einer Ionisation, einen (formalen) Wirkungsquerschnitt σ zu bestimmen, der dem (wahren) mittleren Querschnitt q des wahren Treffbereichs τ sehr nahe kommt; denn mit steigender Ionisationsdichte wird $e^{-p\eta\delta}$ schnell kleiner und σ nähert sich q rasch an. Diese Möglichkeit der Messung eines dem geometrischen Querschnitt nahe kommenden Wirkungsquerschnitts kann auch ohne quantitative Begründung wahrscheinlich gemacht werden, wenn man das Argument benutzt, daß der Durchgang eines sehr dicht ionisierenden Teilchens, etwa eines α-Teilchens, durch ein biologisches Objekt ein so grobes Ereignis darstellt, daß das Eintreten des Effekts mit Sicherheit darauf folgt (Bonét-Maury, 1942).

Da somit die Übereinstimmung zwischen dem aus Bestrahlungsversuchen erhältlichen (formalen) Wirkungsquerschnitt σ und dem ge-

3) Unter räumlicher Ionisationsdichte wird hier die Dichte der Ionisationen längs der Bahn eines schnellen Teilchens (Sekundärelektron, α-Teilchen usw.) verstanden, nicht etwa die Dichte der in einem Raumelement insgesamt erzeugten Ionisation.

suchten mittleren Querschnitt q des wahren Treffbereichs τ bei hoher Ionisationsdichte besser gesichert ist als die Messung von Treffbereichen, hat man in letzter Zeit bei der Durchführung statistisch-ultramikrometrischer Messungen sich auf Bestimmung von Wirkungsquerschnitten beschränkt und nicht mehr Röntgenstrahlen, sondern die viel dichter ionisierenden α-Strahlen verwendet[4]). Dadurch ist jedoch eine starke Einschränkung der Anwendbarkeit der Methode bedingt; denn α-Strahlung ist so wenig durchdringend, daß sie bei etwas größerer Ausdehnung der zu untersuchenden Gegenstände die zu messenden Treffbereiche gar nicht erreicht und daher wegen Ausbleibens der gewünschten Reaktion eine Messung unmöglich wird. Diese sehr störende Schwierigkeit kann durch Anwendung von schnellen Neutronen zur Bestrahlung überwunden werden. Diese lösen im stets wasserstoffhaltigen biologischen Gewebe in makroskopisch gleichmäßiger Verteilung Rückstoßprotonen aus, die längs ihrer Bahn sehr dicht ionisieren. Die so erzielbare räumliche Ionisationsdichte erreicht zwar die der α-Strahlen nicht, ist aber sehr viel höher als bei Röntgenstrahlung. Die Bestrahlung mit schnellen Neutronen bietet daher einen Weg, die Unsicherheit, die der statistischen Ultramikrometrie mit Röntgenstrahlen anhaftet, auch dann zu vermeiden, wenn α-Strahlung wegen zu großer Ausdehnung der Objekte nicht angewandt werden kann.

Zur praktischen Durchführung der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten σ bei Eintrefferreaktionen dient die Gleichung (4) analoge Beziehung

$$N^* = N_0(1 - e^{-\sigma D}), \tag{10}$$

wobei die Dosis D aber nicht mehr in Treffern je Kubikzentimeter, sondern in Bahnlänge je Quadratzentimeter, z. B. also als Produkt der Zahl von α-Strahlen im Kubikzentimeter und deren Reichweite im fraglichen Medium einzusetzen ist. Besondere Beachtung erfordert hier noch der Umstand, daß das nach Gleichung (10) berechnete σ nur dann den gesuchten Wirkungsquerschnitt darstellt, wenn der Querschnitt der Ionisierungssäule des α-Teilchens oder Rückstoßprotons gegenüber dem Querschnitt des Treffbereichs zu vernachlässigen ist; denn genau genommen ist σ die Summe des Wirkungsquerschnitts und der Fläche eines diesen umschließenden Gürtels, dessen Breite etwa gleich dem Halbmesser der Ionisierungssäule anzusetzen ist. Bedauerlicherweise ist letztere Größe bisher nicht genau bekannt. Nimmt man sie zu $5 \cdot 10^{-7}$ cm oder kleiner an, wofür neuere Wilsonkammeraufnahmen sprechen (Jordan, 1939), so kann bei den im folgenden durchgerechneten Beispielen in erster Annäherung der Beitrag der endlichen Ausdehnung der Ionisierungssäule zum Wirkungsquerschnitt außer acht gelassen werden. Bevor wir auf diese Beispiele eingehen, wollen wir jedoch noch zwei Ansätze zur quantitativen Untersuchung der Abhängigkeit des formalen Treffbereichs von der Ionisationsdichte behandeln.

[4]) Über einen Versuch zur Bestimmung eines biologischen Wirkungsquerschnitts mit Röntgenstrahlung siehe Mohler und Taylor (1935).

c) Abhängigkeit des formalen Treffbereichs von der Ionisationsdichte

Der in Gleichung (9) formulierte Zusammenhang zwischen dem Wirkungsquerschnitt σ und dem mittleren geometrischen Querschnitt q des wahren Treffbereichs τ liefert leicht die Abhängigkeit des aus dem Versuch gewinnbaren Wirkungsvolumens (formalen Treffbereichs) v von der Ionisationsdichte [Fano, 1938[5]), siehe auch Sommermeyer, 1938/41]. Da dem Durchgang eines ionisierenden Teilchens durch 1 cm² die Erzeugung von η Ionisationen in 1 cm³ entspricht, ist

$$v = \frac{\sigma}{\eta} = \frac{q\,(1 - e^{-p\eta\delta})}{\eta} = p\tau\,\frac{1 - e^{-p\eta\delta}}{p\eta\delta}. \tag{11}$$

Für kleine η (geringe Ionisationsdichte) wird $v = p\tau$, entsprechend unserer Annahme in Gleichung (6). Mit wachsendem η (steigender Ionisationsdichte) nimmt das Wirkungsvolumen (formaler Treffbereich) v ab und würde für unendlich großes η gegen 0 gehen. Diese Forderung entspricht vollkommen den oben erwähnten experimentellen Befunden, nach denen der formale Treffbereich v mit steigender Ionisationsdichte abnimmt.

In manchen Fällen ist ferner ein von Lea (1940) gegebener Ansatz wertvoll, der allerdings von den sehr vereinfachenden Annahmen ausgeht, daß

1. die Wirkungswahrscheinlichkeit p einer Ionisation bei allen Ionisationsdichten konstant und gleich 1 ist und daß
2. die Treffbereiche kugelförmig sind.

Ordnet man um jede im Kubikzentimeter erfolgende Ionisation ein dem Wirkungsvolumen v gleiches kugelförmiges Volumen an, so werden sich diese Volumina mit steigender Ionisationsdichte in zunehmendem Maße überlappen. Das von ihnen eingeschlossene Gesamtvolumen ist dann nicht mehr gleich dem Produkt aus Wir-

[5]) Vortrag anläßlich der Gene Group Conference, Spa, Herbst 1938.

kungsvolumen und Zahl der Ionisationen, sondern kleiner. Beide Volumina unterscheiden sich um einen Faktor $F > 1$ (Überlappungsfaktor). Dieser ist vom Radius r des formalen Treffbereichs v und von der Ionisationsdichte η wegen der statistischen Schwankungen des Abstandes L zweier Ionisationen in verwickelter Weise abhängig:

$$F = \frac{2\,\xi/3}{1 - 2\,(1 - e^{-\xi})/\xi^2 + 2\,e^{-\xi}/\xi}, \quad (12)$$

wobei $\xi = 2r\eta = 2r/L$. Für kleine Ionisationsdichten ($L \gg r$) strebt F nach 1, d. h. es findet keine Überlappung statt; für große Ionisationsdichten ($L \ll r$) nähert sich F dem Wert $4r\eta/3$.

Nachdem damit sowohl die allgemeinen physikalischen Grundlagen des Verfahrens der statistischen Ultramikrometrie als auch die besonderen Möglichkeiten dargelegt worden sind, wie die der Methode bei Verwendung von Röntgenstrahlung anhaftende Unsicherheit durch Benützung von α-Strahlung vermieden und wie dieser Vorteil durch Verwendung der von schnellen Neutronen erzeugten Rückstoßprotonen allgemein ausgenutzt werden kann, sollen im folgenden Abschnitt die bisher erreichte Meßgenauigkeit, einige Fehlerquellen sowie weitere Ausbaumöglichkeiten an Beispielen erläutert werden.

3. Ergebnisse einiger Messungen

a) Bestimmung der Größe von Bakteriophagen mit Röntgenstrahlen

Die als lytische Faktoren oder Bakteriophagen bekannten „Bakterienschädlinge" sind für Biologie wie Medizin von großem Interesse. Sie sind der lichtmikroskopischen Untersuchung im allgemeinen wegen ihrer Kleinheit nicht zugänglich und waren lange Zeit hindurch nur an ihren Wirkungen erkennbar. Später gelang es, durch Filtrationsversuche einen Anhaltspunkt für ihre Größe zu gewinnen, d. h. ein Filter bekannter mittlerer Porenweite festzulegen, das für eine bestimmte Bakteriophagenart nicht mehr durchlässig ist. Nachdem sich ergeben hatte, daß Bakteriophagen durch ionisierende Strahlung inaktiviert, d. h. an weiterer Vermehrung verhindert werden können, versuchten Wollman und Lacassagne (1940), die Größenbestimmung auf statistisch-ultramikrometrischem Wege mit Röntgenstrahlung durchzuführen. Tabelle I zeigt die Ergebnisse der an vier Bakteriophagenarten vorgenommenen Messungen. Durch Versuche mit verschieden hohen Röntgenstrahldosen wurde zunächst die Erfüllung von Gleichung (3) geprüft. Die für jeden Einzelversuch aus dem Bruchteil der unveränderten Bakteriophagen N/N_0 berechneten Werte $k = -(\ln N/N_0)/D$ schwanken zwar etwas,

Tabelle I

Untersuchung verschiedener Bakteriophagen mit Röntgenstrahlen. Reaktion: Inaktivierung (Verhinderung der Vermehrung). Versuche von Wollman und Lacassagne, 1940

Bestrahlungsdosis D in kr	Dysenterie S 13		Coli 36		Dysenterie C 16		Subtilis	
	N/N_0	$k = -\frac{\ln N/N_0}{D}$	N/N_0	$k = -\frac{\ln N/N_0}{D}$	N/N_0	$k = -\frac{\ln N/N_0}{D}$	N/N_0	$k = -\frac{\ln N/N}{D}$
40,5	—	—	0,954	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	0,763	$6{,}69 \cdot 10^{-3}$	0,710	$8{,}48 \cdot 10^{-3}$
67,5	—	—	—	—	—	—	0,607	$7{,}42 \cdot 10^{-3}$
94,5	0,934	$7{,}25 \cdot 10^{-4}$	0,606	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	0,473	$7{,}93 \cdot 10^{-3}$	0,460	$8{,}23 \cdot 10^{-3}$
135,0	—	—	—	—	0,300	$8{,}93 \cdot 10^{-3}$	0,242	$10{,}5 \cdot 10^{-3}$
189,0	0,816	$10{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,429	$4{,}48 \cdot 10^{-3}$	0,161	$9{,}68 \cdot 10^{-3}$	0,170	$8{,}28 \cdot 10^{-3}$
283,5	0,656	$14{,}9 \cdot 10^{-4}$	0,312	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$	0,075	$9{,}15 \cdot 10^{-3}$	0,067	$9{,}57 \cdot 10^{-3}$
405,0	0,554	$14{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,146	$4{,}77 \cdot 10^{-3}$	0,003	$14{,}4 \cdot 10^{-3}$	—	—
540,0	0,539	$11{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,052	$5{,}52 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
742,5	0,381	$13{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,009	$6{,}37 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
945,0	0,289	$13{,}2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—
Mittelwerte von k	$\bar{k} = 1{,}22 \cdot 10^{-3}$		$\bar{k} = 4{,}52 \cdot 10^{-3}$		$\bar{k} = 9{,}46 \cdot 10^{-3}$		$\bar{k} = 8{,}67 \cdot 10^{-3}$	
Formale Treffvolumina v[1])	$v = 7{,}58 \cdot 10^{-19}$ cm³		$v = 2{,}81 \cdot 10^{-18}$ cm³		$v = 5{,}88 \cdot 10^{-18}$ cm³		$v = 5{,}38 \cdot 10^{-18}$ cm³	
Durchmesser $2\varrho = 2\,(3\,v/4\,\pi)^{1/3}$	$2\,\varrho_v = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm		$2\,\varrho_v = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm		$2\,\varrho_v = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm		$2\,\varrho_v = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm	
Durch Ultrafiltration und Ultrazentrifugation bestimmter Durchmesser	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm bis $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm		$2 \cdot 10^{-6}$ cm bis $4 \cdot 10^{-6}$ cm		$10 \cdot 10^{-6}$ cm bis $15 \cdot 10^{-6}$ cm		$8 \cdot 10^{-6}$ cm bis $12 \cdot 10^{-6}$ cm	

[1]) Berechnet unter der Annahme, daß durch eine Dosis von 1 kr in 1 cm³ organischer Substanz $1{,}61 \cdot 10^{15}$ Ionenpaare erzeugt werden, nach $v = \bar{k}/1{,}61 \cdot 10^{15}$ cm³.

während sie nach Gleichung (3) für alle Versuche an einer Phagenart konstant sein sollten. Doch erscheint in Anbetracht der bei biologischen Versuchen stets unvermeidlichen Fehlerbreite der Eintreffercharakter des Vorgangs gesichert. Aus den Mittelwerten k der Versuchsreihen wurden dann unter Übergang von der Dosismessung in kr (Kilorötgen) zur Dosismessung in Ionenpaaren je Kubikzentimeter Wasser (als leichtatomige Normalsubstanz) die formalen Treffvolumina v berechnet, die somit Wirkungsvolumina gegenüber einer Ionisation darstellen. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Filtrationsversuche, die einen, und zwar den kleinsten Durchmesser der Teilchen liefern, wurde weiter der den Treffbereichen v bei Annahme von Kugelform zukommende Durchmesser 2ϱ berechnet. Wie die beiden letzten Zeilen der Tabelle I zeigen, ergibt sich bei zwei Phagenarten gute, bei zwei anderen dagegen schlechte Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen bestimmten Durchmesser, während die Größenordnung in allen Fällen richtig herauskommt.

Diesem an sich nicht unbefriedigenden Ergebnis haftet jedoch, wie aus dem vorigen Abschnitt bereits hervorgeht, noch eine Unsicherheit an: die Unkenntnis der Wirkungswahrscheinlichkeit p; denn wir haben eben stillschweigend das Wirkungsvolumen v gegenüber einer Ionisation dem zu bestimmenden realen Volumen τ gleichgesetzt, d. h. angenommen, daß jede Ionisation mit der Wahrscheinlichkeit $p = 1$ wirkt. In den beiden Fällen guter Übereinstimmung wird man dieses Vorgehen vielleicht als berechtigt ansehen dürfen. Bei Nichtübereinstimmung dagegen kann man zunächst nichts aussagen; denn diese kann sowohl daran liegen, daß $p \neq 1$, als auch daran, daß die Annahme der Kugelform nicht zutrifft. Diese zweite Möglichkeit ist vom Standpunkt der statistischen Ultramikrometrie besonders interessant und daher die Beseitigung der in der Unkenntnis der Wirkungswahrscheinlichkeit liegenden Unsicherheit dringend erwünscht.

b) Untersuchung des Hämozyaninmoleküls mit α-Strahlen

Wie bei den physikalischen Grundlagen ausgeführt wurde, kann man durch Verwendung von α-Strahlen einen Wirkungsquerschnitt ausrechnen, der dem geometrischen Querschnitt des wahren Treffbereichs sehr nahe gleicht, und so in gewissem Umfange von der unbekannten Wirkungswahrscheinlichkeit frei werden. Als Beispiel können Versuche von Svedberg und Brohult (1939) über die Spaltung von Hämozyanin, einem großen in der Schnecke Helix pomatia vorkommenden Eiweißmolekül, durch α-Strahlen dienen. In Tabelle II sind die Versuchsdaten und der daraus berechenbare Wirkungsquerschnitt σ gegenüber einem α-Durchgang sowie das Wirkungsvolumen v gegenüber einer Ionisation dargestellt. Die Einzelwerte von σ und v nehmen mit steigender Dosis ab, während sie bei strenger Gültigkeit der Gleichung (3) konstant sein sollten. Die Abweichung liegt aber, wie man sich leicht überzeugt, in der Richtung einer durch eine überlagerte Variabilität verformten Eintrefferreaktion und nicht einer Mehrtrefferreaktion, so daß wir in erster Annäherung die Eintreffergleichung zur Anwendung bringen können. Man sieht, daß der mittlere Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}$ mit dem auf anderem Wege bestimmten mittleren geometrischen Querschnitt q

Tabelle II

Untersuchung des Hämozyaninmoleküls (von Helix pomatia) mit α-Strahlen. Reaktion: Spaltung des Moleküls. Versuche von Svedberg und Brohult, 1939

Bestrahlungsdosis D in α-Teilchen je cm³	Bruchteil N/N_o der unveränderten Moleküle	Dosis in Bahnlänge je cm² $r \cdot D$	Wirkungsquerschnitt $\sigma = -\frac{\ln N/N_o}{rD}$ für 1 α-Durchgang	Dosis in Ionenpaaren je cm³ $\eta \cdot r \cdot D$	Wirkungsvolumen $v = -\frac{\ln N/N_o}{\eta r D}$ für 1 Ionenpaar
$0{,}9 \cdot 10^{12}$	0,91	$3{,}81 \cdot 10^{9}$ cm^{-2}	$2{,}47 \cdot 10^{-11}$ cm²	$1{,}74 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}	$5{,}40 \cdot 10^{-19}$ cm³
$1{,}9 \cdot 10^{12}$	0,85	$8{,}48 \cdot 10^{9}$ cm^{-2}	$1{,}92 \cdot 10^{-11}$ cm²	$3{,}87 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}	$4{,}22 \cdot 10^{-19}$ cm³
$3{,}3 \cdot 10^{12}$	0,82	$1{,}40 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}	$1{,}41 \cdot 10^{-11}$ cm²	$6{,}39 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}	$3{,}09 \cdot 10^{-19}$ cm³
$5{,}6 \cdot 10^{12}$	0,72	$2{,}37 \cdot 10^{10}$ cm^{-2}	$1{,}38 \cdot 10^{-11}$ cm²	$1{,}08 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}	$3{,}04 \cdot 10^{-19}$ cm³
Mittelwerte aus dem Bestrahlungsversuch		$\bar{\sigma} = 1{,}80 \cdot 10^{-11}$ cm²		$\bar{v} = 3{,}94 \cdot 10^{-19}$ cm³	
Auf anderem Wege bestimmte Molekülgröße		Querschnitt $q = 1{,}81 \cdot 10^{-11}$ cm²		Volumen $V = 4\,q^{3/2}/3\pi^{1/2} = 5{,}72 \cdot 10^{-17}$ cm³	
Wirkungsvolumen für 1 Ionenpaar unter Berücksichtigung der Überlappung		—		$\omega = 5{,}73 \cdot 10^{-17}$ cm³	

des Moleküls gut übereinstimmt. Das mittlere Wirkungsvolumen $\bar{v}$ hingegen ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als ein Kugelvolumen V mit dem Querschnitt q (oder $\bar{\sigma}$). Dies entspricht jedoch durchaus unseren Erwartungen, da nach Gleichung (11) mit steigender Ionisationsdichte η das Wirkungsvolumen v auch bei einer Wirkungswahrscheinlichkeit $p = 1$ kleiner als der wahre Treffbereich τ sein muß. Eine quantitative Auswertung des Ganges von v kann nach Gleichung (11) allgemein nicht vorgenommen werden. Unter der versuchsweisen Annahme eines bei allen Ionisationsdichten konstanten Wertes der Wirkungswahrscheinlichkeit einer Ionisation zu $p = 1$ können wir aber den unter 2c) erwähnten, von Lea (1940) angegebenen Ansatz verwenden.

Die Durchführung dieser Rechnung liefert im Falle des Hämozyaninmoleküls folgendes: Da $\xi = 2r\eta = 2\eta(3v/4\pi)^{1/3}$ von der Größenordnung 100 ist, kann die Überlappung nach der oben bereits mitgeteilten Näherungsformel $F \approx 4r\eta/3$ zu $F = 145$ berechnet werden. Um diesen Faktor ist gemäß unseren Annahmen das Wirkungsvolumen v wegen der hohen Ionisationsdichte kleiner gefunden, als es sich bei geringer Ionisationsdichte ergeben würde. Das Produkt vF liefert ein bezüglich des Einflusses der Ionisationsdichte korrigiertes Wirkungsvolumen ω, das, wie man aus Tabelle II ersieht, ausgezeichnet mit dem Volumen einer Kugel vom Querschnitt q übereinstimmt, der für das Hämozyaninmolekül auf anderem Wege (und auch als Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}$ gegen α-Durchgang) gemessen wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Hämozyaninmoleküls deuten darauf hin, daß in diesem Falle die Wirkungswahrscheinlichkeit p nicht nur für einen α-Durchgang, sondern auch für eine Ionisation an beliebiger Stelle innerhalb des Moleküls gleich 1 ist, und daß ferner die Form des Moleküls von der Kugelform nicht allzu sehr abweicht. Die Ausmessung des geometrischen Querschnitts q durch Bestimmung des Wirkungsquerschnitts σ gegenüber α-Strahlung ist im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt behandelten Messungen mit Röntgenstrahlen weitgehend gesichert.

c) Messung der Größe eines Virus mit α-Strahlen

Die Erforschung des Baues, der Vermehrung und anderer Eigenschaften jener als Virus bezeichneten kleinen Partikel, die je nach den Versuchsbedingungen sich als rein darstellbare kristallisierbare Eiweißmoleküle oder als selbständige Lebewesen verhalten, ist von großem Interesse für Biologie, Biochemie und (wegen der pathogenen Eigenschaften vieler Viren) auch für Medizin und Landbau. Aus diesem Grunde ist auch die Bestimmung ihrer Größe von erheblicher Bedeutung. Neben anderen Methoden ist die statistische Ultramikrometrie mit Röntgenstrahlung mehrfach zur Untersuchung von Viren angewandt worden (Holweck, 1938, Gowen, 1940, Lea, 1940, Lea und Kenneth-Smith, 1941). Die so erzielten Ergebnisse sind, ähnlich wie bei den unter a) geschilderten Messungen an Bakteriophagen im ganzen befriedigend, aber doch nicht genügend gesichert, was mindestens teilweise an der Unkenntnis der Wirkungswahrscheinlichkeit bei Anwendung dünn ionisierender Strahlung liegen dürfte. Dagegen ergab eine von Bonét-Maury (1942) durchgeführte Messung mit α-Strahlen gut gesicherte Ergebnisse. Da Untersuchungsmethode (Zählung der nach Bestrahlung noch vermehrungsfähigen Teilchen) und Berechnung gegenüber den beiden vorhergehenden Beispielen nichts prinzipiell Neues bringen, beschränken wir uns auf den Vergleich des Endergebnisses mit den Ergebnissen anderer Meßverfahren, die in Tabelle III zusammengestellt sind. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der auf drei verschiedenen Wegen gemessenen Werte recht gut, insbesondere bei den drei letztgenannten Methoden, nach denen durchschnittliche und nicht Minimalwerte bestimmt wurden, wie bei den ersten beiden.

Tabelle III

Vergleich der statistisch-ultramikrometrischen Messung des Vakzinevirus mittels α-Strahlen mit den Ergebnissen anderer Meßverfahren. Nach Bonét-Maury, 1942

Verfahren	Gemessene Größe	Meßwert in 10^{-6} cm
Ultrafiltration	Mittlerer Porendurchmesser des Filters = kleinster Durchmesser der kleinsten Teilchen	12,5–17,5
UV-Mikrophotographie	Durchmesser der kleinsten Teilchen.....	16–17
Elektronenmikrophotographie	Mittlere Länge	29
	Mittlere Dicke	23
	Durchmesser eines Kreises gleicher Fläche....	26
Ultrazentrifugation	Durchmesser einer äquivalenten Kugel bei Annahme des Stokesschen Gesetzes und der Dichte 1,1.....	22
Statistische Ultramikrometrie mit α-Strahlen	Durchmesser des Wirkungsquerschnitts σ für Inaktivierung durch 1 α-Durchgang	22–26

d) Untersuchung von Erbanlagen mit β-, γ- und Röntgenstrahlen sowie mit schnellen Neutronen

Die statistisch-ultramikrometrische Untersuchung von Erbanlagen beruht auf der Tatsache, daß diese durch ionisierende Strahlung verändert werden können. Die bei diesem Vorgang, dem sogenannten Mutationsprozeß, entstehenden veränderten Erbanlagen (Mutationen) sind ebenso stabil wie die unveränderten vor der Bestrahlung und daher an den von ihnen erzeugten Merkmalen mittels geeigneter Kreuzungsmethoden leicht feststellbar (siehe z. B. Timoféeff-Ressovsky, 1937). Die Mutationsauslösung durch Strahlung ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die zu einer gesicherten Anschauung über die Natur der Genmutation führten (Timoféeff-Ressovsky, Zimmer und Delbrück, 1935). Für die statistische Ultramikrometrie ist von Bedeutung, daß der Mutationsvorgang ebenso wie die oben unter a) bis c) behandelten Vorgänge durch einen

Tabelle IV

Untersuchung von Erbanlagen mit β-, γ- und Röntgenstrahlen und mit schnellen Neutronen. Versuche von Timoféeff-Ressovsky, Zimmer und Mitarbeitern, 1935–1942

Dosis[1]) D in Ionenpaaren je cm³	N/N_o	$v = -\frac{\ln N/N_o}{D}$	N_o	vN_o	$\bar{v} = \frac{\Sigma v_i N_{oi}}{\Sigma N_{oi}}$
		Radium-β-Strahlung			
$2{,}33 \cdot 10^{15}$	0,9621	$1{,}67 \cdot 10^{-17}$	1872	$3{,}13 \cdot 10^{-14}$	
$4{,}67 \cdot 10^{15}$	0,9082	$2{,}06 \cdot 10^{-17}$	1531	$3{,}15 \cdot 10^{-14}$	
$7{,}24 \cdot 10^{15}$	0,8847	$1{,}68 \cdot 10^{-17}$	1214	$2{,}04 \cdot 10^{-14}$	
$9{,}33 \cdot 10^{15}$	0,8512	$1{,}73 \cdot 10^{-17}$	1057	$1{,}83 \cdot 10^{-14}$	$1{,}78 \cdot 10^{-17}$ cm³
		Radium-γ-Strahlung			
$2{,}17 \cdot 10^{15}$	0,9645	$1{,}66 \cdot 10^{-17}$	1642	$2{,}72 \cdot 10^{-14}$	
$4{,}34 \cdot 10^{15}$	0,9188	$1{,}96 \cdot 10^{-17}$	1293	$2{,}53 \cdot 10^{-14}$	
$7{,}24 \cdot 10^{15}$	0,8800	$1{,}77 \cdot 10^{-17}$	1184	$2{,}09 \cdot 10^{-14}$	
$8{,}69 \cdot 10^{15}$	0,8653	$1{,}67 \cdot 10^{-17}$	822	$1{,}37 \cdot 10^{-14}$	$1{,}76 \cdot 10^{-17}$ cm³
		Röntgenstrahlung, 160 kV			
$0{,}97 \cdot 10^{15}$	0,9828	$1{,}76 \cdot 10^{-17}$	3082	$5{,}43 \cdot 10^{-14}$	
$1{,}93 \cdot 10^{15}$	0,9669	$1{,}76 \cdot 10^{-17}$	5020	$8{,}83 \cdot 10^{-14}$	
$3{,}86 \cdot 10^{15}$	0,9375	$1{,}68 \cdot 10^{-17}$	3948	$6{,}65 \cdot 10^{-14}$	
$5{,}79 \cdot 10^{15}$	0,8966	$1{,}88 \cdot 10^{-17}$	3504	$6{,}66 \cdot 10^{-14}$	
$7{,}82 \cdot 10^{15}$	0,8739	$1{,}75 \cdot 10^{-17}$	3107	$5{,}43 \cdot 10^{-14}$	$1{,}77 \cdot 10^{-17}$ cm³
		Röntgenstrahlung, 70 kV			
$1{,}21 \cdot 10^{15}$	0,9793	$1{,}74 \cdot 10^{-17}$	9346	$16{,}3 \cdot 10^{-14}$	
$2{,}42 \cdot 10^{15}$	0,9575	$1{,}78 \cdot 10^{-17}$	16467	$29{,}3 \cdot 10^{-14}$	
$4{,}42 \cdot 10^{15}$	0,9185	$1{,}92 \cdot 10^{-17}$	3466	$6{,}65 \cdot 10^{-14}$	
$4{,}73 \cdot 10^{15}$	0,9141	$1{,}86 \cdot 10^{-17}$	11738	$21{,}9 \cdot 10^{-14}$	
$6{,}03 \cdot 10^{15}$	0,8815	$2{,}09 \cdot 10^{-17}$	2064	$4{,}32 \cdot 10^{-14}$	
$7{,}23 \cdot 10^{15}$	0,8768	$1{,}81 \cdot 10^{-17}$	6442	$11{,}7 \cdot 10^{-14}$	
$9{,}65 \cdot 10^{15}$	0,8412	$1{,}79 \cdot 10^{-17}$	9116	$16{,}3 \cdot 10^{-14}$	$1{,}81 \cdot 10^{-17}$ cm³
		Röntgenstrahlung, 10 kV			
$1{,}75 \cdot 10^{15}$	0,9698	$1{,}71 \cdot 10^{-17}$	3338	$5{,}71 \cdot 10^{-14}$	
$2{,}42 \cdot 10^{15}$	0,9588	$1{,}74 \cdot 10^{-17}$	2731	$4{,}75 \cdot 10^{-14}$	
$3{,}51 \cdot 10^{15}$	0,9395	$1{,}76 \cdot 10^{-17}$	2124	$3{,}75 \cdot 10^{-14}$	
$4{,}83 \cdot 10^{15}$	0,9201	$1{,}72 \cdot 10^{-17}$	1816	$3{,}13 \cdot 10^{-14}$	
$7{,}00 \cdot 10^{15}$	0,8869	$1{,}71 \cdot 10^{-17}$	1641	$2{,}82 \cdot 10^{-14}$	$1{,}73 \cdot 10^{-17}$ cm³
		Schnelle $Li + D$-Neutronen			
$0{,}87 \cdot 10^{15}$	0,9939	$0{,}69 \cdot 10^{-17}$	3343	$2{,}33 \cdot 10^{-14}$	
$1{,}17 \cdot 10^{15}$	0,9901	$0{,}85 \cdot 10^{-17}$	3137	$2{,}66 \cdot 10^{-14}$	
$1{,}65 \cdot 10^{15}$	0,9875	$0{,}79 \cdot 10^{-17}$	2761	$2{,}20 \cdot 10^{-14}$	
$2{,}26 \cdot 10^{15}$	0,9802	$0{,}89 \cdot 10^{-17}$	2485	$2{,}22 \cdot 10^{-14}$	
$3{,}08 \cdot 10^{15}$	0,9800	$0{,}65 \cdot 10^{-17}$	2134	$1{,}38 \cdot 10^{-14}$	
$4{,}24 \cdot 10^{15}$	0,9665	$0{,}80 \cdot 10^{-17}$	1908	$1{,}54 \cdot 10^{-14}$	$0{,}78 \cdot 10^{-17}$ cm³

[1]) Berechnet unter der Annahme, daß 1 r Röntgen-, β- und γ-Strahlung $1{,}61 \cdot 10^{12}$ Ionenpaare je cm³ Gewebe erzeugt (Zimmer und Timoféeff-Ressovsky, 1942) und daß einem durch $Li + D$-Neutronen in den zur Messung verwendeten Kammern erzeugten Ladungstransport von 1 ESE im Gewebe $4{,}33 \cdot 10^{12}$ Ionenpaare je cm³ entsprechen (Zimmer, 1941).

Tabelle V

Zusammenstellung der aus den in Tabelle IV aufgeführten Versuchen berechneten Wirkungsvolumina und Wirkungsquerschnitte sowie einiger geometrischer Querschnitte

Wirkungsvolumen gegenüber 1 Ionisation	Bei dünn ionisierender β-, γ- und Röntgenstrahlung	$v_x = 1{,}77 \cdot 10^{-17}$ cm³
	Bei dicht ionisierenden Rückstoßprotonen	$v_p = 0{,}78 \cdot 10^{-17}$ cm³
Wirkungsquerschnitt gegenüber 1 Protonendurchgang	$\sigma = v_p \eta$	$\sigma = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm²
Geometrischer Querschnitt einer Kugel vom Volumen v_x	$q_K = \pi\,(3/4\pi)^{2/3} v_x^{2/3}$	$q_K = 0{,}82 \cdot 10^{-11}$ cm²
Geometrischer Querschnitt eines Haufens von 1000 weit getrennten Kugeln mit Gesamtvolumen v_x	$q_{1000\,K} = (9000\pi/16)^{1/3} v_x^{2/3}$	$q_{1000\,K} = 8{,}2 \cdot 10^{-11}$ cm²
Geometrischer Querschnitt eines Rechtkants mit dem Volumen v_x und den Kanten:		
$a, a, 5a$	$q_{R5} = (11/2)\,(v_x/5)^{2/3}$	$q_{R5} = 1{,}28 \cdot 10^{-11}$ cm²
$a, a, 10a$	$q_{R10} = (21/2)\,(v_x/10)^{2/3}$	$q_{R10} = 1{,}54 \cdot 10^{-11}$ cm²
$a, a, 20a$	$q_{R20} = (41/2)\,(v_x/20)^{2/3}$	$q_{R20} = 1{,}89 \cdot 10^{-11}$ cm²
$a, a, 50a$	$q_{R50} = (101/2)\,(v_x/50)^{2/3}$	$q_{R50} = 2{,}52 \cdot 10^{-11}$ cm²
$a, a, 100a$	$q_{R100} = (201/2)\,(v_x/100)^{2/3}$	$q_{R100} = 3{,}17 \cdot 10^{-11}$ cm²

Treffer erzeugt wird, d. h. nach Gleichung (3) bzw. (4) verläuft und daß dieser Treffer in einer Ionisation besteht (Zimmer und Timoféeff-Ressovsky, 1942). In Tabelle IV sind einige unserer Versuche über Mutationsauslösung bei der als Testobjekt besonders geeigneten Fliege Drosophila melanogaster zusammengestellt. Die Bestrahlung erfolgte mit verschieden hohen Dosen von Radium-β- und -γ-Strahlung, von Röntgenstrahlung verschiedener Härte und von schnellen Neutronen der $Li + D$-Reaktion. Gemessen wurde die Zahl der Mutationen, die innerhalb einer bestimmten leicht untersuchbaren Gruppe von Erbanlagen (Genen) auftrat. Aus den mit einer Strahlenart ausgeführten Einzelversuchen wurde unter gewichteter Mittelung (wegen der unterschiedlichen Zahl der Versuchsobjekte) jeweils das Wirkungsvolumen $\bar{v}$ gegenüber einer Ionisation berechnet. Man sieht, daß die Wirkungsvolumina (formalen Treffbereiche) für alle dünn ionisierenden Strahlungen sehr nahe gleich sind, während die dicht ionisierenden Rückstoßprotonen (bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen) ein wesentlich kleineres Wirkungsvolumen ergeben, wie nach Gleichung (11) auch zu erwarten war (siehe auch Zimmer und Timoféeff-Ressovsky, 1939).

Nach unseren Darlegungen über die physikalischen Grundlagen stellt die Bestimmung des Wirkungsquerschnitts σ gegenüber dem Durchgang eines dicht ionisierenden Teilchens allgemein eine zuverlässigere Messung dar als die Bestimmung des Wirkungsvolumens gegenüber einer Ionisation. Wir haben daher die Neutronenversuche durch Übergang von der Dosismessung in Ionenpaaren je Kubikzentimeter auf Protonenbahnlänge je Quadratzentimeter diesbezüglich ausgewertet. Der so erhaltene Wirkungsquerschnitt σ gegenüber einem Protonendurchgang ist in der dritten Zeile der Tabelle V angegeben. Ein Vergleich mit dem darunterstehenden geometrischen Querschnitt q_K einer Kugel vom Volumen des Wirkungsvolumens v_x gegenüber einer durch Röntgenstrahlung erzeugten Ionisation zeigt, daß letzterer erheblich kleiner ist. Dieser Unterschied bedeutet aber keine Unstimmigkeit, denn wir wissen aus anderen biologischen Untersuchungen, daß das Wirkungsvolumen v_x nicht die Form einer zusammenhängenden Kugel und daher auch nicht den Querschnitt q_K haben kann. Es wurde oben schon darauf hingewiesen, daß bei diesen Versuchen nicht die Mutabilität eines Gens, sondern einer Gruppe von Genen (Erbanlagen) untersucht wurde. Das aus den Versuchen ableitbare Wirkungsvolumen v_x stellt daher die Summe der Einzelwirkungsvolumina der in Frage kommenden Gene dar. Nimmt man diese Teilwirkungsvolumina als räumlich weit getrennt liegende Kugeln und ihre Anzahl zu 1000 an, so ergibt sich für diesen Kugelhaufen nach einer von Fano (1938) angegebenen Formel ein geometrischer Querschnitt $q_{1000\,K}$, der im Gegensatz zum Querschnitt q_K einer Einzelkugel größer als der Wirkungsquerschnitt σ ist, aber sich von diesem nur um einen Faktor 2 unterscheidet. Das muß als recht befriedigende Übereinstimmung bezeichnet werden, da weder Zahl noch Form noch Entfernung dieser Teilwirkungsvolumina genau bekannt sind.

Angeregt durch lichtmikroskopische Untersuchungen über die Chromosomen als Träger der auf ihnen linear angeordneten („aufgereihten") Gene haben wir in Tabelle V auch noch die geometrischen Querschnitte q_R von Rechtkanten (Quadern) mit verschiedenen Kantenverhältnissen, aber jeweils gleichem Volumen aufgenommen. Wie man sieht, nähern sich die Werte von q_R für länger und dünner werdende Rechtkante dem Wirkungsquerschnitt σ an. Als grobe Annäherung erscheint daher auch diese Betrachtungsweise berechtigt, während eine quantitative Übereinstimmung nicht zu erwarten ist, da, soweit wir wissen, in den Chromosomenrechtkanten auch nichtgenisches Material in erheblichem Maße vorhanden ist, das zwar zum geometrischen, nicht aber zum Wirkungsquerschnitt beiträgt.

Unsere Untersuchung von Erbanlagen mit Strahlungen verschiedener Ionisationsdichte führt also zu dem Bild, daß das Wirkungsvolumen v_x gegenüber einer durch Röntgenstrahlung erzeugten Ionisation aus einer Anzahl Teilvolumina besteht, die den einzelnen zur untersuchten Mutabilität beitragenden Genen entsprechen. Die Übereinstimmung des Wirkungsquerschnitts σ gegenüber Protonendurchgang mit dem geometrischen Querschnitt q_{1000K} eines Haufens von 1000 Kugeln mit dem Gesamtvolumen v_x macht es darüber hinaus sehr wahrscheinlich, daß auch bei dünn ionisierender Strahlung die Wirkungswahrscheinlichkeit gegenüber einer Ionisation $p = 1$ ist. Damit aber erscheint die Anwendung des oben unter 2 c) besprochenen und unter 3 b) bereits benutzten Ansatzes von Lea (1940) möglich, mittels dessen man aus der Änderung des Wirkungsvolumens v (formalen Treffbereichs) mit der Ionisationsdichte ein von dieser unabhängiges Volumen ω berechnen kann, dessen Größe dem eigentlich gesuchten realen Volumen (wahren Treffbereich) entspricht. Die Durchführung dieser Rechnung für unsere in Tabelle IV aufgeführten Mutationsauslösungsversuche liefert ein Volumen ω, das etwa 1000–2000mal kleiner als das Wirkungsvolumen v_x ist. Die naheliegende Vermutung, daß ω mit den oben aus anderen Überlegungen heraus geforderten Teilvolumen von v_x übereinstimmt und das Wirkungsvolumen eines Gens gegenüber einer Ionisation darstellt, konnte in überraschender Weise bestätigt werden. Es sind nämlich mit Röntgenstrahlung auch Versuche über die Auslösung einzelner bestimmter Mutationsschritte, in unserem Sinne also zur Ausmessung einzelner Gene, gemacht worden (Timoféeff-Ressovsky und Delbrück, 1936). Der Mittelwert der dabei erhaltenen Wirkungsvolumina ist aber sehr nahe gleich dem Volumen ω, das wir als Wirkungsvolumen eines Gens vermuteten (Lea, 1940, Zimmer und Timoféeff-Ressovsky, 1942).

Die statistische Ultramikrometrie von Erbanlagen führt also zu einem in sich gut geschlossenen und überzeugenden Ergebnis, das durch die hier erstmalig durchgeführte Berechnung des Wirkungsquerschnitts einer Gengruppe gegenüber dem Durchgang eines durch schnelle Neutronen erzeugten Rückstoßprotons eine weitere gut gesicherte Stütze erhält. Darüber hinaus bilden diese Befunde ein Beispiel für die Möglichkeiten, die sich der statistisch ultramikrometrischen Untersuchung submikroskopischer Strukturen im Innern auch größerer biologischer Objekte durch die Anwendung schneller Neutronen bieten.

4. Zusammenfassung

Nach Abgrenzung der Methode der statistischen Ultramikrometrie mit ionisierenden Strahlungen gegenüber der Licht- bzw. Elektronenmikroskopie werden die physikalisch-treffertheoretischen Grundlagen des Verfahrens dargelegt.

Es wird gezeigt, daß die viel geübte Wirkungsvolumenbestimmung mit Röntgenstrahlung Fehlerquellen enthält, die schwer übersehbar und bisher nicht vermeidbar sind.

Die wesentlichen Vorzüge des Verfahrens der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten mit α-Strahlen werden begründet, und es wird darauf hingewiesen, daß diese Vorzüge ohne merkliche Minderung der Genauigkeit durch Verwendung der von schnellen Neutronen ausgelösten Rückstoßprotonen auch in den sehr zahlreichen Fällen ausgenutzt werden können, in denen die wenig durchdringende α-Strahlung wegen größerer Ausdehnung des biologischen Objektes an die zu messende Struktur (z. B. Steuerungszentrum) nicht herangebracht werden kann.

Als Beispiele werden

1. die Bestimmung der Größe von Bakteriophagen mit Röntgenstrahlen,
2. die Untersuchung des Hämozyaninmoleküls mit α-Strahlen,
3. die Messung der Größe eines Virus mit α-Strahlen,
4. die Untersuchung von Erbanlagen mit β-, γ- und Röntgenstrahlen sowie mit schnellen Neutronen

an fremden und eigenen Versuchsdaten durchgerechnet und die Fehlerquellen sowie die besonderen, durch die hier erstmalig durchgeführte Verwendung der schnellen Neutronen gegebenen Möglichkeiten für den Ausbau der statistischen Ultramikrometrie erläutert.

Literaturverzeichnis

Bonét-Maury, P., Evaluation par irradiation α de la taille des ultra-virus. Journ. Chim. Physique **39**, 116, 1942.

Crowther, J. A., The action of X-rays on Colpidium colpoda. Proc. Roy. Soc. (B) **100**, 390, 1926.

Dessauer, F., Über einige Wirkungen von Strahlen I. Zeitschr. f. Phys. **12**, 38, 1922.

Fano, U., Zur Diskussion biologischer Strahlenwirkungen I und II. Im Druck, 1938/39.

Gowen, J. W., The size of the tobacco mosaic particle from X-ray determination. Proc. Nat. Acad. Sci. **26**, 8, 1940.

Holweck, F., Le problème des quanta en radiobiologie. Radiophysiol. et Radiother. **3**, 101, 1934.

Holweck, F., Mesure des dimensions élémentaires des virus par la méthode d'ultrámicrométrie statistique. C. r. Acad. Sci. **207**, 380, 1938.

Jordan, P., Biologische Strahlenwirkung und Physik der Gene. Physik. Zeitschr. **39**, 345, 1938.

Jordan, P., Zur Quantenbiologie. Biol. Zbl. **59**, 1, 1939.

Jordan, P., Strahlenbiologie der Bakterien. Protoplasma **32**, 464, 1939.

Lacassagne, A., Le problème des quanta en radiobiologie. Radiophysiol. et Radiother. **3**, 81, 1934.

Lea, D. E., Determination of the size of viruses and genes by radiation methods. Nature **146**, 137, 1940.

Lea, D. E., Radiation method for determining the number of genes in the X-chromosome of Drosophila. Journ. of Genetics **39**, 181, 1940.

Lea, D. E., und K. M. Smith, The inactivation of plant viruses by radiation. Parasitology **32**, 405, 1941.

Mohler, F. L., und L. S. Taylor, A note on the bactericidal effects of Roentgen rays. Amer. Journ. Roentgenol. **34**, 89, 1935.

Sommermeyer, K., Über die Treffertheorie und ihre Anwendung in der Theorie der Genmutation. Naturw. **26**, 154, 1938.

Sommermeyer, K., Zur statistischen Analyse der Wirkung harter Strahlen auf biologische Objekte II. Strahlenther. **69**, 715, 1941.

Sommermeyer, K., Zur Auswertung des strahlenbiologischen Sättigungseffektes. Naturwiss. **31**, 172, 1943.

Svedberg, T., und S. Brohult, Splitting of protein molecules by ultraviolet light and α-rays. Nature **143**, 938, 1939.

Timoféeff-Ressovsky, N. W., Experimentelle Mutationsforschung in der Vererbungslehre. Dresden und Leipzig 1937.

Timoféeff-Ressovsky, N. W., und M. Delbrück, Strahlengenetische Versuche über sichtbare Mutationen und die Mutabilität einzelner Gene bei Drosophila melanogaster. Zeitschr. f. Vererbungslehre **71**, 322, 1936.

Timoféef-Ressovsky, N. W., K. G. Zimmer und M. Delbrück, Über die Natur der Genmutation und der Genstruktur. Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen (VI) N. F. **1**, 189, 1935.

Wollman, E., und A. Lacassagne, Evaluation des dimensions des bacteriophages en moyen des rayons X. Ann. Inst. Pasteur **64**, 4, 1940.

Zimmer, K. G., Zur Berücksichtigung der biologischen Variabilität bei der Treffertheorie der biologischen Strahlenwirkung. Biol. Zbl. **61**, 208, 1941.

Zimmer, K. G., Ionisationsmessungen an schnellen Neutronen. Physik. Zeitschr. **42**, 360, 1941.

Zimmer, K. G., Ergebnisse und Grenzen der treffertheoretischen Deutung von strahlenbiologischen Dosis-Effekt-Kurven. Biol. Zbl. **63**, 72, 1943.

Zimmer, K. G., und N. W. Timoféeff-Ressovsky, Note on the biological effects of densely ionizing radiation. Phys. Rev. **55**, 411, 1939.

Zimmer, K. G., und N. W. Timoféeff-Ressovsky, Über einige physikalische Vorgänge bei der Auslösung von Genmutationen durch Strahlung. Zeitschr. f. Vererbungslehre **80**, 353 1942.

Berlin-Buch, Genetische Abteilung am Kaiser-Wilhelm-Institut.

(Eingegangen 22. April 1943)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik. Bd. I. 12. Aufl. Gr.-8°, VII und 684 S. Mit 740 Abbildungen. Leipzig und Berlin 1942. B. G. Teubner. Geb. RM. 18,60.

Auch in der 12. Auflage sind wieder Verbesserungen und Zusätze vorgenommen worden, wenn sie auch meist nur wenige Zeilen umfassen. Eine Umarbeitung würde auch die Herleitung der Schallgeschwindigkeit in § 69 vertragen. Für die Praktikumsbesucher wäre es erwünscht, wenn auch eine Herleitung für den Torsionsmodul gegeben würde, und ferner, wenn Vorgänge wie Verdampfen und Wärmeleitung auch molekular beschrieben und auf den Zusammenhang der drei Transportvorgänge hingewiesen würde. W. Möbius

Chr. von Hofe, Fernoptik. Theoretische und praktische Ausführungen über Fernrohre und militärische Instrumente. VII und 275 S. 1941. Johann Ambrosius Barth. Brosch. RM. 18,—, geb. RM. 19,50.

Es handelt sich um die Neubearbeitung eines Buches, das vom gleichen Verfasser unter gleichem Titel im gleichen Verlag erstmals 1911, in zweiter Auflage 1921 erschienen ist.

Neu ist eine wesentliche Erweiterung des „Theoretischen Teiles", ohne daß dadurch der populäre Charakter und die leichte Lesbarkeit beeinträchtigt worden wären. Besonders gelungen der Abschnitt „Fernrohre".

Im „Praktischen Teil" sind hervorzuheben eine höchst ausführliche Besprechung der Entfernungs-

messer, der Richtmittel für schnell bewegte Ziele und der Bombenabwurfzielgeräte.

Im allgemeinen scheint das Buch natürlich nicht gerade die neuesten Entwicklungen, aber doch den Standpunkt bis zum Ende des ersten Weltkrieges noch vollständig zu bringen.

Jentzsch

E. Müller, Elektromotorische (Potentiometrische) Maßanalyse. 16 × 24 cm. XX und 294 S. Mit 96 Figuren im Text. 6. verbesserte und vermehrte Aufl. Dresden und Leipzig 1942. Verlag Theodor Steinkopff. Preis geb. RM. 19,—.

Inhalt: A. Theoretischer Teil: 1. Die Messung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente. 2. Die Einzelpotentiale. 3. Beziehungen zwischen der Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion und den Normalpotentialen ihrer Teilreaktionen. 4. Das Gleichgewichtspotential einer chemischen Reaktion. 5. Das Gleichgewichtspotential einer chemischen Reaktion im Titrationsendpunkt oder das Umschlagspotential. 6. Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials von dem Fortschritt der Titration. 7. Experimentelle Bestimmung des Umschlagspotentials. 8. Das Umschlagspotential als Indikator für die maßanalytische Bestimmung. 9. Bedingungen für die Verwendung einer chemischen Reaktion zur potentiometrischen Titration. 10. Einzuschlagende Wege, wenn eine Indikatorelektrode auf einen bestimmten Vorgang nicht anspricht. 11. Der Potentialsprung. 12. Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander. — B. Methoden der praktischen Ausführung: Allgemeines. 1. Aufnahme der Potentialkurve und Aufsuchen ihres Wendepunktes. 2. Bestimmung mit Umschlagselektrode und Stromzeiger. 3. Gegenschaltung des Umschlagspotentials. 4. Bimetallische und monometallische Elektrodenpaare. 5. Differenztitration. 6. Gebremste Elektroden. 7. Deadstop-Methode. — C. Zusammenstellung der Reaktionen, die auf ihre Verwendung zur potentiometrischen Titration untersucht wurden: 1. Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen. 2. Oxydo-Reduktions-Reaktionen. 3. Reaktionen zwischen Säuren und Basen. Namenverzeichnis.

Wenn die physikalische Chemie als Übergangsgebiet zwischen der vorwiegend mit Energieumwandlungen bzw. Stoffwandlungen beschäftigten Physik und Chemie im weiteren Sinne aufgefaßt werden kann, so gilt dies auch für ihr Sondergebiet der Elektrochemie und ihre Anwendungen, unter anderem auch für die potentiometrische Titration, in der chemisch bedingte, meßbare elektrische Potentialdifferenzen als empfindliches analytisches Maß für Art und Menge bestimmter Stoffe Verwendung finden. Bekanntlich rechnet man zur elektrometrischen Titration noch die sogenannte konduktometrische Titration, in der die Leitfähigkeit analytisch verwendet wird. Das vorliegende Buch ist aus der Pionierarbeit des bekannten Elektrochemikers Erich Müller hervorgegangen und trägt als seinerzeit erste buchmäßige Darstellung dieses interessanten und wichtigen Gebietes auch heute noch unverkennbare historisch interessante Züge, begreiflicherweise mehr, als wenn es heute völlig neu geschrieben würde, da dann bei der regen Entwicklung dieser Forschungsrichtung, in der seitdem auch zahlreiche andere Autoren wertvolle Beiträge geleistet haben, manche apparative und theoretische Neuerung vielleicht mehr im Vordergrund stünde. Um das schnelle und leichte Zurechtfinden des analytischen Interessenten unter den zahlreichen, bis heute untersuchten und in den verschiedenen Auflagen immer wieder aufgenommenen Reaktionen zu erleichtern, sind umfangreiche Übersichtstabellen und textliche Hilfsmittel angewandt worden.

Die beste und verdiente Würdigung dieses Buches liegt darin, daß es heute, trotz der Zeitumstände, bereits in 6. Auflage erscheinen konnte, für deren Druck, Papier und Einband der Verlag fast friedensmäßige Qualität ermöglicht hat. Allen theoretischen und praktischen Interessenten dieses energetisch-stofflichen Grenzgebietes wird sie ebenso wie die früheren sehr willkommen sein.

E. Lange (Erlangen)

Nachrichten

Ehrung: Verliehen wurde der Koppernikus-Preis der Universität Königsberg dem ordentlichen Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin und Direktor am Max-Planck-Institut daselbst Dr. Werner Heisenberg, sowie dem ordentlichen Professor für theoretische Physik an der Universität Kiel Dr. Albrecht Unsöld.

Gestorben: Der ordentliche Professor der Experimentalphysik in Rom Dr. Roberto Marcolongo, der Forscher auf dem Gebiete der photographischen Chemie Dr. Lüppe Cramer, der frühere Vorsteher der Hauptstation für Erdbebenforschung in Hamburg Prof. Dr. Richard Schütt.

Angebote

Physiker

mit Erfahrung auf optischem Gebiet (Polarisation, Spektralapparate, Photometrie) von altrenommierter Firma in entwicklungsfähige Dauerstellung für das Labor gesucht. Angebote mit üblichen Unterlagen erbeten unter **Fr. 26413** an **Ala, Berlin W 35.**

Tüchtiger Laborant, evtl. Physiker

ohne abgeschl. Hochschulbildung, zur Überwachung der Durchführung physikalischer Versuche sowie zur Ausführung eigener Versuche schwieriger Art nach gegebenen Anleitungen für Versuchsbetrieb gesucht. Ausf. Angebote unter **H. C. 9115** an **Ala, Hamburg 1.**

Physiko-Chemiker oder **Physiker** sowie **Laboratoriumstechniker** und **Laboranten**

mit Handfertigkeiten werden von Reichsbehörde zum baldigen Eintritt gesucht. Bewerbungen mit Kennzeichen Se an **Chemisch-Technische Reichsanstalt Berlin-Plötzensee,** Tegeler Weg.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany.